JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE

BAND **399.**



LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1918.

Digitized by Google

540.5
L71
V.399-401

PENNSYLVANIA STATE
UNIVERSITY
LIBRARIES

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 399. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München:

I. Dimroth, Otto, Über die Carminsäure 1

II. Derselbe und Berthold Kerkovius, Über das 2,6- und das 2,7-Dioxy-1,4-naphthochinon 36

III. Derselbe und Wilhelm Scheurer, Über den Farbstoff des Kermes 43

IV. Derselbe und Stephan Goldschmidt, Über den Farbstoff des Stocklacks 62

V. Derselbe, Über intramolekulare Umlagerungen. (6. Abhandlung. Der Einfluß des Lösungsmittels auf Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit) . . . 91

VI. Derselbe, und Berthold Kerkovius, Zur Kenntnis der Konstitution der Kohle. (Erste Mitteilung) . . 120

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg:

Manchot, W., und J. Haas, Über die Konstitution der Mercurierungsprodukte von Acetylenen. (Zweite Mitteilung über Acetylene) 123

Zweites und drittes Heft.

Haworth W. N., W. H. Perkin jun. und O. Wallach, Über vom natürlichen Sylvestren abgeleitete Verbindungen . . 155

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.:

Ruggli, Paul, Über Ringe mit dreifacher Bindung. (2. Abhandlung) 174

Aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.:

Freund, Martin, und Karl Fleischer, Synthese höherer Indandione. (2. Abhandlung) 182

109004

Digitized by Google

Seite

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen. Preisschrift der M. Honigmann-Stiftung:

Lipp, P., Über die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Camphen. Über Nitrocamphen und Oxydinitrocamphen 241

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Brüssel:

Lederer, Karl, Einwirkung von Jodmethyl auf aromatische Telluridverbindungen 260

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Jena:

I. Wolff, Ludwig, Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone. (2. Abhandlung) 274

II. Derselbe, Benzoylierung von Benzimidazolen . . . 297

III. Derselbe, Über Abkömmlinge der Tetronsäure . . 309

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.

Untersuchungen in der Anthrachinonreihe.

I. Junghans, Walter, Über Halogen-2-aminoanthrachinone 316

II. Ullmann, Fritz, und Walter Junghans, Über 1,8-Dibrom-2-aminoanthrachinon 330

III. Dieselben, Über Anthrachinonthiazole 345

Mitteilungen aus der naturwissenschaftlich-mathemathischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br.

Fromm, Emil, und Wilhelm Schömer, Abkömmlinge des Phenacylsulfids und deren Stereoisomerie 353

Fromm, Emil, Über die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs 366

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.

Meisenheimer, Jakob, Über die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs (Erwiderung an E. Fromm) 371

Fromm, Emil, Nachwort 377

Dimroth, Otto, Über die Carminsäure (Berichtigung) . . 378

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

399. Band.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

I. Über die Carminsäure;

von *Otto Dimroth.*

(Eingelaufen am 23. April 1913.)

Während *Alizarin* und *Indigo* längst Mittelpunkte großer Industrien geworden sind, ist die chemische Natur des altberühmten *Cochenillefarbstoffes* noch immer in Dunkel gehüllt.

Wohl liegen eine große Reihe vorzüglicher Arbeiten über die *Carminsäure* vor; die Schwierigkeiten sind aber so bedeutend, daß die chromophore Gruppe, durch die der Farbstoffcharakter bedingt wird, bis jetzt noch nicht klargelegt werden konnte.

Die Cochenille ist ein Glied einer Farbstoffgruppe, zu der unter anderem der historisch sehr wichtige *Kermesfarbstoff* und die *Laccainsäure*, der Farbstoff des *Stocklacks*, gehören; es sind *Insektenfarbstoffe*, die von verschiedenen Arten von Schildläusen produziert werden.

Es erschien mir aussichtsreich, gleichzeitig die Untersuchung dieser drei Farbstoffe in Angriff zu nehmen, in der Hoffnung, daß die Resultate sich gegenseitig stützen und auf diese Weise die Aufklärungsarbeit erleichtern würden.

In dieser Erwartung habe ich mich nicht getäuscht; insbesondere hat das Studium des *Kermesfarbstoffes*, der eine einfachere Struktur besitzt, gute Resultate gegeben.

Digitized by Google

Die Arbeit ist so weit gediehen, daß die Konstitution desselben im wesentlichen sicher steht und die Synthese in Angriff genommen werden kann.

Auch die Aufklärung der Konstitution der *Carminsäure* ist bis zu einem Punkte fortgeschritten, daß die Aufstellung einer endgültigen Strukturformel nicht mehr lange auf sich warten lassen wird.

Das bemerkenswerte und recht unerwartete Resultat ist, daß diese beiden tierischen Farbstoffe als Abkömmlinge des *Anthrachinons* aufgefaßt werden müssen.

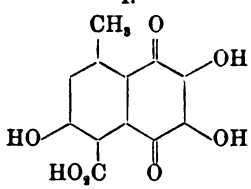
Noch nicht so weit gediehen ist die Erforschung der *Laccainsäure*; neben der Feststellung der empirischen Formel gelang die Isolierung einer Reihe von größeren Abbauprodukten, welche die Analogie mit der Carminsäure und Kermessäure in helles Licht setzen.

Ich würde mit der Publikation gerne bis zum völligen Abschluß der Untersuchung gewartet haben, doch hat sich einstweilen das experimentelle Material so angehäuft, daß es nicht mehr angängig erschien, die Veröffentlichung länger hinauszuschieben.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich eine kurze Skizze der Vorgeschichte der Carminsäureforschung gegeben, die ich hier nicht wiederholen will und auf welche ich deshalb verweise.

Ich habe dort das *Carminazarin* beschrieben, das durch gelinde Oxydation der Carminsäure mit Permanganat in saurer Lösung erhalten wurde, und habe gezeigt, daß es ein *Naphthochinonderivat* von folgender Konstitution ist:

I.

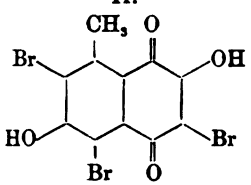


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1612 (1909).

Digitized by Google

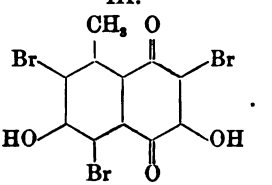
Daraus wurde dann gefolgert, daß im Molekül der Carminsäure der Naphthochinonring vorhanden ist, und es wurde weiter der Schluß gezogen, daß das von Will und Leymann entdeckte, von v. Miller und Rhode näher untersuchte *β-Bromcarmin*, dessen Strukturformel bis dahin strittig war, ebenfalls ein Naphthochinonderivat ist und also die Konstitution besitzt, die ihm von Miller und Rhode zuschrieben, nämlich

II.



oder

III.



Inzwischen hat durch eine Untersuchung von Rhode und Dorfmüller[1]) die Naphthochinonformel des *β*-Bromcarmins eine weitere Stütze erhalten.

Da die Carminsäure durch Oxydationsmittel so leicht angegriffen wird, habe ich mich noch weiter in der Richtung bemüht, durch zarten oxydativen Abbau Spaltstücke zu erhalten, welche größer wären als das Carminazarin und einen tieferen Einblick in den so schwer zu entschleiernden Bau des Farbstoffes gewährten.

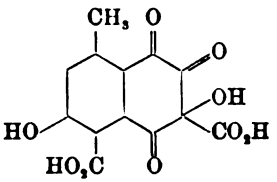
Oxydiert man Carminsäure in alkalischer Lösung mit *Wasserstoffsuperoxyd* unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, so erhält man tatsächlich eine Substanz, die zwischen der Carminsäure und dem Carminazarin steht, denn sie läßt sich mit Permanganat zu Carminazarin weiter oxydieren, andererseits mit Brom in *β*-Bromcarmin überführen.

In der ersten Mitteilung war aus der Art des Verlaufes der Permanganatoxydation der hypothetische Schluß gezogen worden, daß als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Carminazarins eine Carbonsäure von der Struktur IV

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1363 (1910).

Digitized by Google

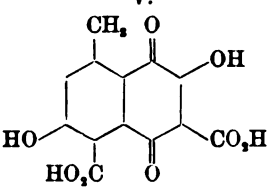
IV.



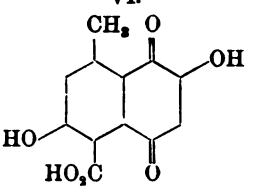
anzunehmen sei, aus welcher durch Abspaltung von Kohlendioxyd und desmotrope Umlagerung das Endprodukt entstünde.

Dem neuen Oxydationsprodukt kommt nun die Konstitutionsformel V zu.

V.



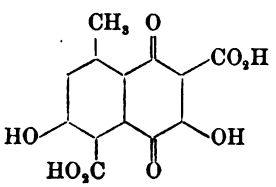
VI.



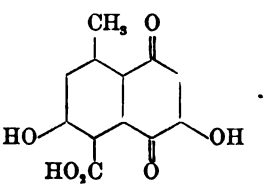
Es ist leicht zu verstehen, wie daraus durch Weiteroxydation die Säure IV und schließlich Carminazarin (I) entsteht.

Die *8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-3,5-dicarbonsäure* (V) verliert, wie nach Analogien zu erwarten ist, mit großer Leichtigkeit die im Chinonkern sitzende Carboxylgruppe und verwandelt sich in eine Monocarbonsäure (VI).

Für die zwei Säuren sind noch folgende Formeln in Betracht zu ziehen.

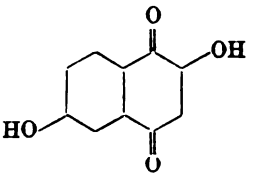


und

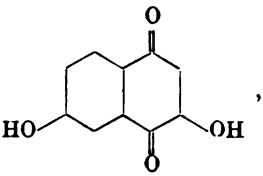


Um die Entscheidung zu treffen, haben wir die beiden *Dioxynaphthochinone*:

Digitized by Google



und



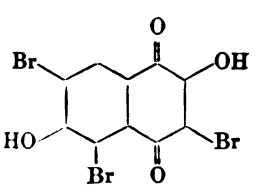
,

das *2,6-* und das *2,7-Dioxynaphthochinon* synthetisch hergestellt, nach einer in der nachfolgenden Mitteilung beschriebenen Methode, welche die Stellung der Hydroxylgruppen verbürgt.

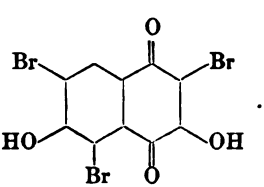
Das erstere löst sich in Alkali mit blutroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, das letztere dagegen mit grundverschiedener Farbe, nämlich in Alkali und in Schwefelsäure stumpf purpurrot.

Die beiden neuen Abbauprodukte der Carminsäure gleichen durchaus dem 2,6-Dioxynaphthochinon. Da Methyl und Carboxyl die Farbe wenig beeinflussen — auch zwischen unserer Dicarbonsäure und Monocarbonsäure ist kein Unterschied in der Farbe —, so ist wohl der Schluß auf die Struktur der neuen Carminspaltstücke von genügender Sicherheit. Sie entsprechen den Formelbildern V und VI.

Auch die Konstitutionsformel des *β-Bromcarmins* steht nunmehr fest. Sie wird durch das Symbol II ausgedrückt. Dies ergibt sich aus der neu aufgefundenen Darstellung aus der *8-Methyl-2,6-dioxynaphthochinon-5-carbonsäure* (VI) durch Einwirkung von Brom sowie aus dem Vergleich mit den in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen *Tribromdioxynaphthochinonen*:



und



.

Da das neue Oxydationsprodukt der Carminsäure nur ein Kohlenstoffatom im Molekül mehr enthält als das Carminazarin und infolgedessen nicht viel Neues

Digitized by Google

über den Bau der Carminsäure aussagt, sind wir davon abgekommen, noch weitere Oxydationsversuche mit diesem Farbstoff anzustellen und haben uns, wie bereits in der ersten Mitteilung angekündigt wurde, mit dem *Coccinin* beschäftigt.

Das ist jenes Spaltstück, das schon vor 45 Jahren von Hlasiwetz und Grabowski durch Kalischmelze aus der Carminsäure erhalten worden ist.[1]) Weil es nur in dürftiger Ausbeute entsteht, hat sich bisher niemand weiter damit beschäftigt, trotzdem es eine recht schöne Substanz ist. Ich hatte früher die Vermutung ausgesprochen, das Coccinin könnte vielleicht ein *Methyltetraoxynaphthalin* sein. Ich konstatiere gerne, daß ich mich geirrt habe. Das Molekül des Coccinins ist größer, es ist bisher das größte gut charakterisierte Spaltstück der Carminsäure und sein Verhalten läßt keinen Zweifel, daß es den *Anthracenring* enthält, es ist ein Derivat des *Anthranols*.

Schon Hlasiwetz und Grabowski haben das eigenartige Verhalten der alkalischen Coccininlösung beobachtet. Dieser Stoff löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft zuerst grün und dann über gemischte Töne hinweg schließlich schön purpurviolett wird; sie untersuchten aber nicht, was diese purpurviolette Lösung enthält.

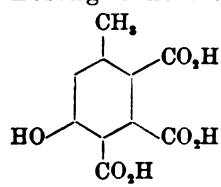
Man gewinnt daraus einen prachtvoll krystallisierenden Farbstoff, den wir *Coccinon* nennen wollen. Er färbt gebeizte Stoffe etwas schwächer und mit trüberen Nuancen als Carminsäure. Die Analyse des Coccinons, verglichen mit der des Coccinins, zeigt, daß es sich nicht um Naphthohydrochinon und Naphthochinonderivate handelt, denn dann wären bei der Oxydation nur zwei Wasserstoffatome zu Verlust gegangen. Es wird vielmehr Sauerstoff aufgenommen und Wasserstoff abgegeben. Die Bruttoformeln des *Coccinins* und *Coccinons* sind $C_{17}H_{14}O_6$ und $C_{17}H_{12}O_7$.

[1]) Diese Annalen **141**, 329 (1867).

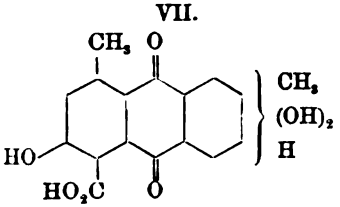
Digitized by Google

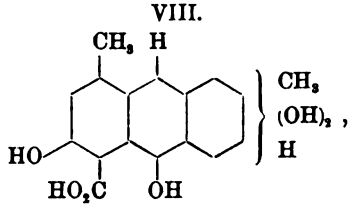
Coccinon läßt sich auch wieder zu Coccinin zurückreduzieren. Dabei gibt es eine Zwischenstufe, die sich mit außerordentlicher Leichtigkeit wieder zu Coccinon autoxydiert und dann erst entsteht Coccinin, das viel weniger oxydabel ist.

Dies Verhalten ist charakteristisch für Derivate des Anthrachinons; zuerst bildet sich die sauerstofflabile Hydrochinonstufe, dann erst das Anthranol. Auch in seinem Aussehen gleicht das Coccinin durchaus den Oxyanthranolen.

Oxydiert man Coccinon mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ohne Katalysator, so erhält man *Cochenillesäure*  , das von Liebermann entdeckte Oxydationsprodukt der Carminsäure.

Kombiniert man diesen Befund mit dem Gesamtverhalten des Coccinins und Coccinons und mit den empirischen Formeln, so bleibt keine andere Möglichkeit, als dem Coccinon die Struktur eines Anthrachinonderivates (VII)

VII. 

VIII. 

zu erteilen. Das Coccinin ist dann ein Anthranolderivat (VIII).[1]) Die Stellung der Substituenten in dem einen Benzolkern ist durch den Abbau zu Cochenillesäure gesichert, über die Stellung des Methyls und der

[1]) Die Stellung der meso-Hydroxylgruppe im Anthranol ist willkürlich angenommen.

Digitized by Google

beiden Hydroxylgruppen im zweiten Kern herrscht noch Ungewißheit. Neben der Cochenillesäure entsteht bei der Wasserstoffsuperoxydoxydation noch eine zweite Säure, die vielleicht darüber Auskunft geben wird. Vorerst haben wir diese noch nicht in genügend großer Menge erhalten können, um sie zu identifizieren. Es bleibt noch zu erwähnen, daß die nach den üblichen Methoden durchgeführte Abzählung der Hydroxylgruppen mit den aufgestellten Formeln übereinstimmt. Das Coccinin gibt eine Tetraacetylverbindung, das Coccinon eine Triacetylverbindung und vermag vier Äquivalente einer Base abzusättigen.

Schließlich gelang es, durch Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure aus dem Coccinon die Carboxylgruppe abzuspalten. Das *„Decarboxycoccinon“*, welches auf diese Weise erhalten wird, ist als Dimethyltrioxyanthrachinon aufzufassen.

Es ist nun die Frage zu diskutieren, ob die Carminsäure ein komplizierter Anthrachinonfarbstoff ist, ob also das Coccinin als ein Spaltstück der Carminsäure anzusehen ist, oder ob sich der Anthracenring erst in der Kalischmelze gebildet hat.

Bisher liegen keine Beispiele vor, daß die Kalischmelze Ringschlüsse in diesem Sinne hervorzubringen vermag, und da Anthrachinon und Oxyanthrachinone durch energische Einwirkung schmelzenden Kalis zu Benzoesäure beziehungsweise Oxybenzoesäuren aufgespalten werden können, ist es nicht eben wahrscheinlich, daß dasselbe Agens imstande ist, eine solche Ringkondensation zu bewerkstelligen.

Trotzdem muß ich gestehen, daß ich mich nur allmählich und schwer zu der Auffassung entschlossen habe, daß die Carminsäure in die Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe einzureihen sei. Denn kaum ein anderer Naturfarbstoff ist seit Jahrzehnten so eifrig bearbeitet worden, und unter den Forschern, die sich diesem Studium gewidmet haben, steht an erster Stelle ein so vorzüglicher

Digitized by Google

Kenner des Anthracengebietes wie C. Liebermann. Dieser aber hat ganz andere Ansichten über den Bau der Carminsäure geäußert. Dabei scheint es so einfach zu sein, die Zugehörigkeit eines Farbstoffes zur Anthracenreihe zu erkennen: man destilliere mit Zinkstaub und man bekommt Anthracen oder ein Homologes desselben.

Aber die Carminsäure beliebt die Erkenntnis ihrer Struktur auf das dichteste zu verschleiern. Gewiß ist die Zinkstaubdestillation der Carminsäure schon Gegenstand früherer Versuche gewesen. Liebermann und van Dorp berichten in ihrer ersten im Jahre 1872 erschienenen Abhandlung[1]) über die Carminsäure über die Destillation von *Ruficoccin* mit Zinkstaub. Ruficoccin ist eine Substanz, die aus Carminsäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht; sie gleicht der Carminsäure sehr in bezug auf die Farbe, unterscheidet sich aber von ihr durch die Unlöslichkeit in Wasser und besitzt eine ganz andere Zusammensetzung — sie enthält etwa 10 Proz. Kohlenstoff mehr als die Carminsäure. Aus diesem Ruficoccin erhielten Liebermann und van Dorp in sehr schlechter Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung wegen der geringen zu Gebote stehenden Mengen nicht völlig sichergestellt werden konnte. Die Analyse gab Werte, die am besten auf $C_{16}H_{12}$ stimmten. Die Forscher erkannten, daß es nach dem Gesamtverhalten eine dem Anthracen nahe stehende Verbindung sein müsse.[2]) Sie hatten aber die Ansicht, daß der Anthrachinonring nicht schon in der Carminsäure vorgebildet sei, sondern erst durch die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure aus diesem Farbstoff entstehe. Sie glaubten also, daß wohl das *Ruficoccin*, nicht aber die *Carminsäure* ein Derivat des

[1]) Diese Annalen **163**, 97 (1872).

[2]) Diese Auffassung ist dann später bestritten worden: v. Miller und Rhode, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2656 (1893).

Digitized by Google

Anthrachinons sei[1]); das erstere stände zu dieser in derselben Beziehung wie Rufiopin zu Opiansäure oder wie Rufigallussäure zu Gallussäure.[2])

Man darf wohl vermuten, daß diesem Versuch mit Ruficoccin eine resultatlos verlaufende Zinkstaubdestillation der Carminsäure vorangegangen war.

Später hat H. Fürth mitgeteilt[3]), daß bei der Zinkstaubdestillation des *Coccinins* und auch aus *Carmin* derselbe Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ sich bilde. In diese Angabe setzt Liebermann einigen Zweifel.[4]) Auch wir hatten negativen Erfolg, als wir *Carmin* der Destillation mit Zinkstaub unterwarfen. Dies Präparat — eine Tonerde-Kalk-Proteinverbindung der Carminsäure — ist in der Tat für solche Versuche wenig geeignet.

Dagegen haben wir die Versuche mit reiner krystallisierter Carminsäure wiederholt und dabei unter geeigneten Versuchsbedingungen ein Destillat bekommen, das in seinen Eigenschaften mit dem Zinkstaubdestillat vom Ruficoccin übereinstimmt. Die Ausbeute ist allerdings recht gering, da die Carminsäure beim Erhitzen zum großen Teil verkohlt. Wir untersuchten das Produkt der Zinkstaubdestillation aus Carminsäure sorgfältig und fanden, daß es ein sehr schwer zu trennendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen ist. Durch Trennung derselben und Oxydation erhielten wir zwei Chinone, von denen wir das eine mit voller Sicherheit mit *Anthrachinon* identifizieren konnten, während das zweite in so kleiner Menge entstand, daß wir es nicht im Zustand völliger Reinheit bekommen konnten. Doch lassen die Eigen-

[1]) Auch noch viel später sprach sich Liebermann in dem Sinne aus, daß Carminsäure und Ruficoccin ganz verschieden gebaute Verbindungen seien. Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1737 Anm. (1897).

[2]) Diese Synthesen waren kurz vorher gefunden worden und standen damals im Mittelpunkt des Interesses.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2169 (1883).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1737 Anm. (1897).

Digitized by Google

schaften dieser Substanz kaum irgend einen Zweifel, daß sie mit *α-Methylanthrachinon* identisch ist.[1])

Es entsteht also bei der Zinkstaubdestillation der Carminsäure *Anthracen* und *α-Methylanthracen*, vielleicht auch noch gemengt mit anderen Homologen des Anthracens.

Vor kurzem haben nun O. Fischer und Sapper[2]) gezeigt, daß Hydroxylderivate des α-Methylanthrachinons bei der Destillation mit Zinkstaub die Methylgruppe leicht abspalten, so daß man ein kaum trennbares Gemisch von Anthracen und Methylanthracen erhält. Dieser Befund erklärt die von uns erhaltenen Resultate. Offenbar ist die *Carminsäure* selbst ebenso wie das *Ruficoccin* ein Anthrachinonderivat.

Es ist noch die Frage aufzuwerfen, ob irgend welche Gründe existieren, welche gegen die Annahme sprechen, daß die Carminsäure zu den Anthrachinonfarbstoffen zu rechnen sei.

Da wird man sogleich daran denken, daß das *Anwendungsgebiet* der Carminsäure recht abweicht von der Verwendung der bekannten Oxyanthrachinone. Bekanntlich wird Cochenille, abgesehen von der Fabrikation des *Carmins*, einer Tonerde-Kalk-Proteinverbindung[3]), in der Wollfärberei gebraucht, und zwar hauptsächlich auf Zinnbeize — leuchtendes Scharlach — und auf Tonerdebeize — karmoisinrot. Über Verwendung auf gebeizter Baumwolle ist, soviel wir sehen können, nichts bekannt.

Färbeversuche haben nun ergeben, daß Carminsäure auch auf vorgebeizter Baumwolle vorzüglich färbt, und zwar wird Tonerdebeize schön bordeauxrot, Eisenbeize

[1]) Es möge an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß wir bei der Zinkstaubdestillation der Kermessäure *α-Methylanthracen* und daraus *α-Methylanthrachinon* in vollkommen reiner Form erhalten und zur Analyse bringen konnten.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 83, 201 (1911).

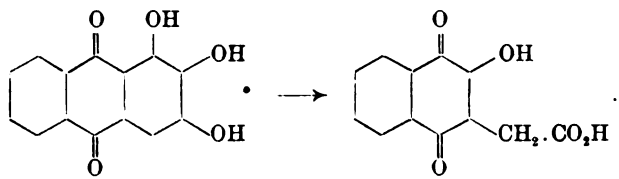
[3]) Das Verhältnis von Tonerde und Kalk ist im Carmin das gleiche wie im Türkischrotlack und weist auf eine merkwürdige Ähnlichkeit in der Zusammensetzung beider Farblacke hin. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1969 (1885).

Digitized by Google

schwärzlich violett angefärbt. Die Ausfärbungen sind, wenn auch die Nuancen etwas verschieden sind, dem *Alizarinbordeaux* ähnlich. Andererseits verdanken wir dem Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. eine große Serie von Ausfärbungen von Oxyanthrachinonen auf zinngebeizter Wolle, die auf unsere Bitte angefertigt wurden. Manche von diesen, Alizarin, Alizarinbordeaux usw., geben ein schönes Scharlachrot, und wenn auch die Leuchtkraft der Cochenillefärbung nicht erreicht wird, so sind doch keine prinzipiellen Unterschiede vorhanden.

Ferner mag man Bedenken gegen die Anthrachinonstruktur haben wegen des Abbaues der Carminsäure zu Derivaten des *Naphthochinons*. Über Oxydationsversuche mit Anthrachinonderivaten ist nicht viel bekannt; immerhin existiert auch hier ein Analogiefall.

Max Bamberger und Praetorius haben gezeigt, daß durch Autoxydation von *Anthragallol* in alkalischer Lösung *Oxynaphthochinonessigsäure* entsteht:[1])



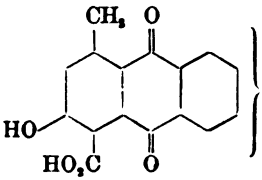
Wenn wir nun nach diesem allen nicht mehr daran zweifeln, daß die Carminsäure zu den Anthrachinonfarbstoffen gehört, so sind die Untersuchungen doch noch nicht genügend weit gediehen, um ein vollständiges Strukturbild aufzustellen.

Vergleicht man die empirische Formel der *Carminsäure*, $C_{22}H_{22}O_{13}$, mit derjenigen des *Coccinons*, so liegt der Gedanke nahe, die Carminsäure sei ein Coccinon, in welchem an Stelle eines Methyls ein aliphatischer Rest $C_6H_{13}O_6$ stünde.

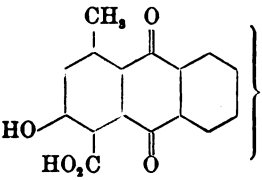
---

[1]) Monatsh. **23**, 688 (1902).

Digitized by Google



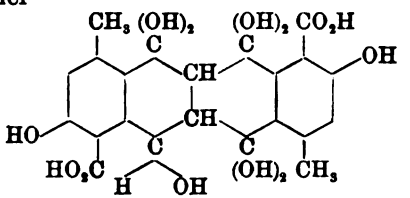
Coccinon



Carminsäure

Experimentelle Anhaltspunkte für die Existenz einer derartigen Gruppe sind ja in der ersten Abhandlung[1]) mitgeteilt worden. Bei der Kalischmelze könnte dann eine Kette von fünf Kohlenstoffatomen abgespalten werden, während die Methylgruppe haften bleibt. Gleichzeitig würde dann durch die Reduktionswirkung dieses Restes das Coccinon zu Coccinin reduziert werden.

Die von Liebermann und Voswinkel[2]) neben der Indonformel als Eventualmöglichkeit vorgeschlagene Strukturformel



würde freilich sowohl die Aufspaltung zum *Carminazarin* als auch — aber immerhin gezwungen — die Bildung des *Coccinins* verstehen lassen; aber die Zinkstaubdestillation müßte dann zu Homologen des *Naphthacens*, nicht aber des *Anthracens* führen. Zudem ist wohl der Farbstoffcharakter der Carminsäure mit dieser Formel in keiner Weise vereinbar.

Liebermann und van Dorp haben, wie schon erwähnt, gefunden[3]), daß durch Erhitzen von Carminsäure mit konz. Schwefelsäure auf 130° ein roter Farbstoff, das *Ruficoccin* entsteht, der jedoch nicht krystallisiert

---

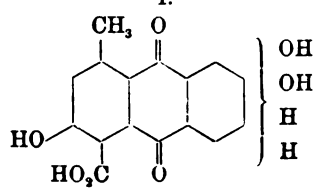
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1625 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3344 (1904); **42**, 1925 (1909).
[3]) Diese Annalen **163**, 97 (1872).

Digitized by Google

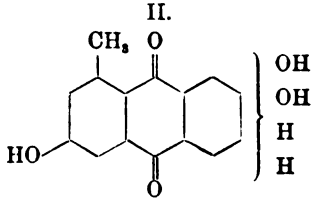
erhalten wurde und dessen Einheitlichkeit wohl kaum ganz zweifellos ist.

Ganz kürzlich haben wir nun beobachtet, daß Carminsäure, wenn man sie nicht mit wasserfreier Schwefelsäure, sondern mit einem Gemisch von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser erhitzt, aufgespalten wird. Dabei resultiert einerseits eine *farblose Substanz*, andererseits eine prächtig krystallisierte Verbindung $C_{16}H_{10}O_7$, die nach ihren Eigenschaften vermutlich eine *Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure* (I) ist. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° verliert sie die Carboxylgruppe und man erhält ein noch unbekanntes Methyltrioxyanthrachinon (II).

I.



II.



Über diese Aufspaltung werden wir in kurzem näheres berichten und geben uns der Hoffnung hin, daß diese Untersuchung die vollständige Aufklärung über die Konstitution der Carminsäure bringen wird.

Experimenteller Teil.

Bearbeitet von *B. Kerkovius*, *G. Weuringh*, *L. Holch*.

Darstellung der Carminsäure.

(*G. Weuringh.*)

Zur Darstellung der Carminsäure haben Schunck und Marchlewski[1]) ein gutes Verfahren ausgearbeitet, welches darin besteht, daß man Cochenille mit heißem Wasser extrahiert, aus der wäßrigen Lösung den Farbstoff mit Bleiacetat fällt und aus dem in Alkohol suspendierten Bleilack die Carminsäure mit Schwefelsäure

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2981 (1894).

Digitized by Google

in Freiheit setzt. Der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Lösung bedarf dann noch einer ziemlich umständlichen Reinigung, um ihn in krystallisierter Form zu bekommen.[1])

Wir machten die Beobachtung, daß Carminsäure in konz. Schwefelsäure schwer löslich ist und sich aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure in krystallisierter Form ausscheiden läßt. Man kann Carminsäure in größeren Mengen und von annähernder Reinheit recht bequem in folgender Weise darstellen: 1 kg feingemahlene Cochenille wird 3 mal mit je 10 Liter kochendem Wasser digeriert; nach dem Erkalten wird die Lösung abgehebert und filtriert. Sodann wird der erste Auszug für sich, der zweite und dritte zusammen auf dem Dampfbad je bis auf 600 ccm eingeengt. Man saugt darauf nochmals durch ein Filter, kühlt sorgfältig mit Eis und tropft unter energischem Rühren zu jeder der beiden Lösungen langsam 400 ccm konz. Schwefelsäure zu, wobei die Temperatur höchstens auf 30° steigen darf. Nach 2—3 Tagen, oft auch schon über Nacht, ist der Farbstoff ausgefallen, und die Lösung gesteht zu einem Brei von krystallisierter Carminsäure. Man saugt sie auf gehärtetem Filtrierpapier ab und entfernt die haftende Mutterlauge auf einer Schraubenpresse. Der Kuchen wird zerbröckelt, mit absolutem Alkohol bedeckt und einige Zeit gekocht. Die Carminsäure geht zuerst in Lösung und scheidet sich dann — meist so rasch, daß man nicht filtrieren kann — in Verbindung mit Krystallalkohol wieder aus. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit Alkohol, schließlich mit Äther aus und trocknet im Exsiccator. Die Ausbeute beträgt etwa 50 g.

Da bei der Verarbeitung einer größeren Quantität einmal die Carminsäure nicht krystallisiert, sondern in Form eines dunkeln und schwer zu reinigenden Öles ausfiel, sind wir späterhin wieder zu der Methode von

[1]) v. Miller und Rhode, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1762 (1897). Liebermann, Höring und Wildermann **33**, 149 (1900).

Digitized by Google

Schunck und Marchlewski zurückgekehrt. Es ist aber weit vorteilhafter[1]), die Zersetzung des Bleilackes mit *methylalkoholischer* Schwefelsäure vorzunehmen.

3 kg Bleilack wurden mit einer eiskalt bereiteten Mischung aus 20 Liter Methylalkohol und der aus dem Bleigehalt berechneten Menge Schwefelsäure 24 Stunden lang durchgeschüttelt, nach dem Absitzen filtriert und das Filtrat im luftverdünnten Raum auf 2 Liter eingeengt. Die Carminsäure krystallisiert schon während der Destillation in hübschen Nädelchen aus; man saugt sie nach dem Erkalten ab und wäscht mit Äther aus. Die Ausbeute beträgt etwa 300 g. Durch wiederholtes Auskochen des Bleisulfats mit Methylalkohol wurde noch eine ebenso große Quantität erhalten. Das Präparat ist schön und deutlich krystallisiert und, wie schon die viel feurigere Farbe zeigt, erheblich reiner als der nach der Schwefelsäuremethode hergestellte Farbstoff.

Carminsäure läßt sich vorzüglich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren. Zu diesem Zwecke löst man 5 g Carminsäure in 10 ccm heißem Wasser, gibt 65 ccm kochenden Methylalkohol zu und filtriert heiß. Beim Erkalten scheidet sie sich in prächtigen kleinen Nädelchen ab. Die Ausbeute beträgt 4,2 g.

Oxydation der Carminsäure zu 8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-3,5-dicarbonsäure.

(*G. Weuringh.*)

5 g Carminsäure werden in 25 ccm Wasser gelöst, dazu gibt man 50 ccm einer 5fach normalen Natronlauge, 5 ccm Perhydrol Merck und 3—4 Tropfen einer 10prozentigen Kobaltsulfatlösung. Die Kobaltlösung dient als Katalysator[2]); auch Mangansalz kann verwendet werden, ist aber weniger wirksam. Ohne Zusatz eines Kataly-

[1]) Nach einer Beobachtung der Herren Dr. Taub und Dr. Hamburger in den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld.

[2]) Vgl. die Oxydation von Laccainsäure zu Calainsäure in der folgenden Arbeit.

Digitized by Google

sators kommt die Reaktion nur langsam in Gang. Die Oxydation verläuft in zwei Stadien, was besonders deutlich beobachtet werden kann, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd allmählich zusetzt.

Die Farbe der Carminsäure verschwindet rasch und wird zuerst ziegelrot. Die Lösung enthält dann ein labiles Zwischenprodukt, aus dem durch Erwärmen oder glatter durch Reduktion mit schwefliger Säure wieder Carminsäure regeneriert wird. Diese Zwischenstufe ist jedenfalls identisch mit dem in der ersten Abhandlung[1]) beschriebenen Carminochinon. Um das Naphthochinonderivat darzustellen, leitet man die Oxydation besser so, daß die erste Phase rasch überschritten wird. Man setzt deshalb die nötige Menge Wasserstoffsuperoxyd von vornherein auf einmal zu. Die Lösung erwärmt sich dann von selbst; man erhält die Temperatur durch Kühlung auf etwa 25°, bis nach 5—10 Minuten ein gelbbrauner Farbton erreicht ist; dann erwärmt man nach 15 Minuten im kochenden Wasserbad, wobei die Lösung nachdunkelt und blutrot wird. Hierauf kühlt man auf 0° ab und säuert mit überschüssiger 80 prozentiger Essigsäure stark an. Durch Reiben und Einstellen in Eis befördert man die Abscheidung des Oxydationsproduktes, das in bräunlichgelben wetzsteinförmigen kleinen Krystallen ausfällt. Die Ausbeute beträgt 1 g.

Die Substanz, welche man auf diese Weise erhält, ist ein saures Natriumsalz von komplizierter Zusammensetzung. Die Analyse derselben gab anfangs zu irrigen Deutungen Anlaß; erst durch die Analyse des neutralen Salzes und der freien Säure wurde die Bruttoformel der Verbindung klar gestellt. Zur Isolierung des Oxydationsproduktes ist dieses saure Natriumsalz wegen seiner Schwerlöslichkeit vorzüglich geeignet. In warmem Wasser ist es mit gelblicher Farbe etwas löslich; zur Reinigung löst man es in verdünnter Natronlauge und fällt es mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1626 (1909).

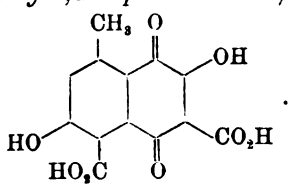
Digitized by Google

Essigsäure wieder aus, die Krystalle haben dann hellgelbe Farbe. Die Analyse stimmt am besten auf die Formel $C_{26}H_{13}O_{16}Na_3 + 5H_2O$. Mit der Formel $C_{13}H_8O_8$ der freien Säure läßt sich dies Resultat in Einklang bringen, wenn man die Substanz als Doppelverbindung eines Mono- und Dinatriumsalzes auffaßt: $C_{13}H_7O_8Na + C_{13}H_6O_8Na_2 + 5H_2O$. Sie wurde in lufttrocknem Zustand analysiert; bei höherer Temperatur erleidet sie leicht Zersetzung.

0,2042 g gaben 0,3196 CO_2 und 0,0585 H_2O.
0,2190 g „ 0,3428 CO_2 „ 0,0680 H_2O.
0,1899 g „ 0,0521 Na_2SO_4.
0,1991 g „ 0,0550 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{26}H_{13}O_{16}Na_3 + 5H_2O$	Gef.	
C	42,14	42,67	42,69
H	3,13	3,21	3,47
Na	9,34	8,90	8,96

8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-3,5-dicarbonsäure,



(*L. Holch.*)

Wegen der Schwerlöslichkeit des sauren Natriumsalzes läßt sich die freie Säure aus demselben nur durch einen erheblichen Überschuß von Säure in Freiheit setzen. Man verreibt das durch mehrmaliges Umfällen völlig gereinigte Natriumsalz mit auf 0° abgekühlter verdünnter Salzsäure sorgfältig in einer Reibschale, saugt ab, wäscht mit wenig Salzsäure nach und trocknet im Exsiccator. Die ausgeschiedene Säure enthält meist noch etwas Natriumsalz und wird zur Trennung mit viel kaltem Essigester digeriert. Beim Verdunsten im Exsiccator hinterbleibt die Säure aschefrei als fein krystallinisches hellgelbes Pulver. Zur Analyse wurde sie im Vakuum der Quecksilberpumpe zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Digitized by Google

Die Substanz ist so hygroskopisch, daß sie schon beim Umfüllen erheblich an Gewicht zunimmt; daraus erklärt sich der Fehler der ersten Analyse.

0,2331 g gaben 0,4573 CO_2 und 0,0734 H_2O.
0,2333 g „ 0,4576 CO_2 „ 0,0618 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_8O_8$	Gef.	
C	53,41	53,50	53,52
H	2,76	3,52	2,96

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aus der gesättigten Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Salzsäure wieder aus, sie löst sich reichlich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin.

Oxydiert man die Säure in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat in der früher[1]) beschriebenen Weise, so erhält man *Carminazarin*.

Trinatriumsalz. Die Säure wie das saure Natriumsalz lösen sich in Natronlauge oder Natriumcarbonat mit tiefroter Farbe. Fügt man zum Salz so viel $^n/_{10}$-Natronlauge, daß es eben in Lösung geht[2]), und gibt zu der gelinde erwärmten Lösung das gleiche Volum warmen Alkohol, so krystallisieren beim Abkühlen und Reiben schöne, lange, orangefarbene Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich sind mit roter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge etwas blaustichiger wird. — Auf Zusatz von Essigsäure wird die Lösung gelb und scheidet wieder die Krystalle des sauren Natriumsalzes aus. Das Salz enthält 4 Mol. Krystallwasser.

0,1990 g gaben 0,2625 CO_2 und 0,0522 H_2O.
0,2981 g „ 0,1505 Na_2SO_4.

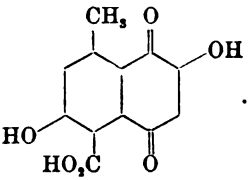
	Ber. für $C_{13}H_5O_8Na_3 + 4H_2O$	Gef.
C	36,26	35,98
H	3,05	2,94
Na	16,07	16,37

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1621 (1909).

[2]) 0,74 g verbrauchten 30 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, was der theoretisch geforderten Menge entspricht.

Digitized by Google

8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-5-carbonsäure,



(*G. Weuringh.*)

Die Dicarbonsäure verliert schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser leicht 1 Mol. Kohlensäure. Zur Darstellung der neuen Substanz geht man bequemer vom sauren Natriumsalz aus; man erwärmt 5 g desselben mit 100 ccm normaler Salzsäure auf dem Wasserbad, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Beim Erkalten krystallisiert die Monocarbonsäure fast quantitativ in braungelben Nadeln aus. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, reichlich in warmem Wasser mit braungelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali in rot umschlägt. Die Nuance ist dieselbe wie bei der Dicarbonsäure und stimmt völlig überein mit der alkalischen Lösung des 2,6-Dioxynaphthochinons, während das 2,7-Dioxynaphthochinon sich mit carminroter Farbe auflöst. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb; die alkoholische Lösung gibt eine intensive braunrote Eisenchloridreaktion. Die Methyldioxynaphthochinoncarbonsäure färbt gebeizte Stoffe in matten gelblichen bis bräunlichen Tönen an.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert und bei 100° im absoluten Vakuum getrocknet.

0,2152 g gaben 0,4582 CO_2 und 0,0664 H_2O.
0,1938 g „ 0,4146 CO_2 „ 0,0552 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_8O_6$	Gef	
C	58,05	58,07	58,35
H	3,25	3,37	3,18

Monokaliumsalz. 0,5 g Säure werden mit 5 ccm Wasser aufgeschlämmt, durch Zusatz von Kalilauge gelöst und

Digitized by Google

102004

mit Essigsäure angesäuert. Beim Stehen krystallisiert das Salz in citronengelben Nädelchen aus, die in Wasser mäßig löslich sind. Zur Analyse trocknet man bei 100° im Vakuum.

0,1942 g gaben 0,5842 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{13}H_7O_6K$	Gef.
K	13,68	13,51

Dikaliumsalz. Das in Wasser viel leichter lösliche Dikaliumsalz fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Kaliumacetatlösung aus. Um es von etwa anhaftendem Monokaliumsalz zu befreien, löst man es nochmals in wenig wäßriger Kaliumacetatlösung und gibt Alkohol zu. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in orangeroten sternförmig angeordneten Spießen. Zur Analyse trocknet man bei 100° im Vakuum.

0,2001 g gaben 0,3268 CO_2 und 0,0382 H_2O.
0,1842 g „ 0,2984 CO_2 „ 0,0354 H_2O.
0,2056 g „ 0,1097 K_2SO_4.
0,1671 g „ 0,0886 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{13}H_6O_6K_2$	Gef.	
C	44,40	44,54	44,18
H	1,86	2,13	2,15
K	24,14	23,97	23,81

Einwirkung von Brom auf die 8-Methyl-2,6-dioxynaphthochinon-5-carbonsäure.

(*L. Holch.*)

Während Brom in Eisessiglösung nur 1 At. Wasserstoff durch Brom substituiert, wirkt das Halogen bei Gegenwart von Wasser zugleich oxydierend und baut das Molekül bis zum α-Bromcarmin ab.

0,5 g Säure wurden in 3 ccm wasserfreiem Eisessig suspendiert und bei 40° ein Überschuß von Brom, etwa 15 Tropfen, zugegeben. Die Säure löst sich zunächst auf, kurz darauf erstarrt die Lösung zu einem Brei von gelben Nädelchen. Man saugt diese ab, wäscht mit Eisessig nach und krystallisiert um, indem man sie in

Digitized by Google

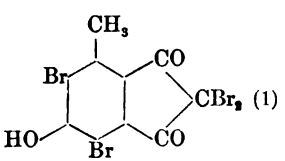
warmem Wasser löst und Salzsäure zusetzt. Beim Erkalten krystallisiert die *Monobrommethyldioxynaphthochinoncarbonsäure* in schönen gelben, aus Nadeln bestehenden, sternförmig angeordneten Aggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 240—244°.

0,2148 g gaben 0,3492 CO_2 und 0,0410 H_2O.
0,2274 g „ 0,1300 AgBr.

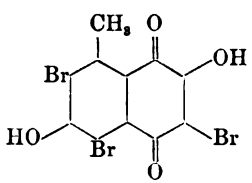
	Ber. für $C_{12}H_7O_6Br$	Gef.
C	44,03	44,33
H	2,16	2,14
Br	24,45	24,33

Die Säure ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem Wasser leicht löslich mit rotgelber Farbe; die Farbe der alkalischen Lösung ist reiner und etwas blaustichiger als bei der bromfreien Säure.

Versetzt man die wäßrige Lösung der gebromten Säure mit Bromwasser, so fällt sofort farbloses *α-Bromcarmin* (1) aus. Bromiert man dagegen die Monobromdioxynaphthochinoncarbonsäure in methylalkoholischer Lösung weiter, so gelangt man in fast quantitativer Ausbeute zum *β-Bromcarmin* (2).



(1)



(2).

0,4 g Monobromcarbonsäure löst man in wasserfreiem Methylalkohol und gibt dazu in der Kälte einen erheblichen Überschuß von Brom und läßt über Nacht stehen. Dann verdunstet man das Lösungsmittel und das überschüssige Brom völlig im Exsiccator, reibt den krystallinischen Rückstand mit Wasser an, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das β-Bromcarmin bleibt ungelöst, man krystallisiert es durch Auflösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser um. Die charakteristische Krystallform, der bei 238° liegende Schmelzpunkt und

Digitized by Google

das unlösliche Natriumsalz stellen die Identität mit β-Bromcarmin sicher.

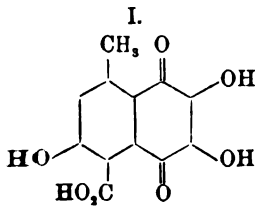
Über das Carminazarin.

(*G. Weuringh.*)

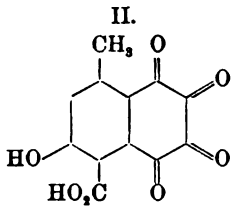
Da C. Liebermann sich in seiner letzten Abhandlung[1]) über die Carminsäure in dem Sinne geäußert hat, daß die Konstitution des *Carminazarins* noch nicht als ganz vollständig gesichert anzusehen sei, haben wir noch einige diesbezügliche Versuche ausgeführt.

Wenn die von mir aufgestellte Strukturformel für das *Carminazarin* (I) richtig ist, dann muß das Oxydationsprodukt desselben, das *Carminazarinchinon* (II) mit o-Phenylendiamin ein Diphenazin (III) bilden, genau so, wie nach Zincke und Ossenbeck[2]) aus dem *Chinon* des *Isonaphthazarins* (IV) ein solches Diphenazin entsteht.

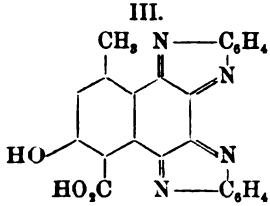
I.



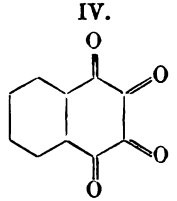
II.



III.



IV.



Das ist nun auch der Fall, man braucht nur die alkoholischen Lösungen der Komponenten zusammenzugießen, um sofort eine Fällung des Diphenazins zu erhalten. Will man das Reaktionsprodukt in schön kry-

[1]) **Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1922 (1909).**

[2]) **Diese Annalen 307, 22 (1899). Auf die völlige Analogie, die zwischen Isonaphthazarin und Carminazarin besteht, ist in der ersten Mitteilung ausdrücklich hingewiesen worden.**

Digitized by Google

stallisierter Form haben, dann arbeitet man in großer Verdünnung — 0,635 g Carminazarinchinon und 0,4 g o-Phenylendiamin in je 200 ccm Alkohol gelöst —. Alsdann scheidet sich das Kondensationsprodukt langsam in gelben Nadeln ab, die zu kugelförmigen Aggregaten gruppiert sind. Die Substanz ist sofort analysenrein, sie wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,2187 g gaben 0,5665 CO_2 und 0,0693 H_2O.
0,2075 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 19° und 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	70,91	70,70
H	3,47	3,59
N	13,80	13,57

Das Phenazin ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, mit Natronlauge und Kalilauge bildet es sehr schwer lösliche rotbraun gefärbte Salze.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine hellgelbe, aus Eisessig krystallisierende Monoacetylverbindung, in welcher die Carboxylgruppe noch durch Bildung eines schwer löslichen Natriumsalzes nachgewiesen werden kann.

0,1867 g gaben 21,58 ccm Stickgas bei 18° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{16}O_4N_4$	Gef.
N	12,51	12,76

Da nun also im Carminazarin einerseits durch Oxydation zur *Cochenillesäure* die Bindungsverhältnisse im einen Kern feststehen, andererseits im Carminazarinchinon durch die Bildung des Diphenazins die Doppelchinongruppe nachgewiesen ist, kann es nicht mehr zweifelhaft sein, daß die früher aufgestellte Formel des Carminazarins richtig ist.

Über das Coccinin und Coccinon.

(*B. Kerkovius.*)

Wir stellten das Coccinin im wesentlichen nach den Angaben von Hlasiwetz und Grabowski[1]) dar, mit Modi-

[1]) Diese Annalen **141**, 340 (1867).

Digitized by Google

fikationen, welche wir einer freundlichen Mitteilung des Hrn. Prof. Rhode verdanken, der uns auch in liebenswürdiger Weise eine gewisse Quantität dieser kostbaren Substanz zur Verfügung gestellt hat.

Als Ausgangsmaterial verwendet man zweckmäßig statt der reinen Carminsäure den billigeren Carminnaccarat. Man schmilzt 100 g Kali mit 10 ccm Wasser bei 170° und gibt dazu auf einmal 20 g Naccarat. Die Masse rührt man gut durch und setzt das Schmelzen so lange fort, bis eine Probe sich in Wasser mit braungelber Farbe löst. Die Temperatur soll dabei nicht über 200° steigen. Die Beschreibung der Operation, welche Hlasiwetz und Grabowski geben, kann leicht dazu verleiten, die Schmelze zu früh abzubrechen; die Ausbeute leidet dadurch aber noch mehr als durch eine etwas längere Dauer des Schmelzverfahrens.

Dann gießt man die noch heiße flüssige Masse vorsichtig in verdünnte Schwefelsäure und filtriert warm von harzigen Abscheidungen ab. Man vereinigt mehrere Portionen dieses Filtrats und schüttelt sie 3—4 mal mit viel Äther aus. Der Äther wird, ohne zu trocknen, abdestilliert und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende Coccinin ist bereits ziemlich rein, hat aber noch eine grau- bis braungelbe Farbe. Besser als aus Alkohol krystallisiert man es aus wasserhaltigem etwa 90prozentigem Aceton um. Die Ausbeute ist sehr schlecht, schwankt aber bei den einzelnen Versuchen nicht so sehr, wie Hlasiwetz und Grabowski angeben. Sie beträgt 0,6—0,8 g aus 20 g Naccarat. Bei Vergrößerung der Portionen sinkt die Ausbeute wesentlich. Die Analyse des Coccinins brauchte nicht wiederholt zu werden, da die von den Entdeckern mitgeteilten Zahlen mit genügender Genauigkeit auf unsere Formel stimmen.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$	Gef. von H. u. G. (Mittelwert)
C	64,95	64,65
H	4,49	4,56

Digitized by Google

Tetraacetylcoccinin, $C_{17}H_{10}O_6(COCH_3)_4$.

Ein Acetylderivat des Coccinins ist schon von Fürth[1]) beschrieben worden; er erhielt es durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100°. Seine Analysen weichen im Kohlenstoff um etwa 1 Proz. von den unsrigen ab; da aber keine Acetylbestimmung vorliegt, lassen sich daraus keine Schlüsse ziehen.

Wir acetylierten das Coccinin, indem wir es in die 8fache Menge Essigsäureanhydrid eintrugen, dem einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt waren und ganz gelinde erwärmten, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes aus, der Rest wird durch Eingießen in Wasser gewonnen. Man krystallisiert aus Eisessig um und erhält es in gelblichen Krystallen, die bei 242—244° schmelzen. Tetraacetylcoccinin wird durch Alkalien leicht verseift, bei Berührung mit Luft treten dann die für das Coccinin charakteristischen Farbenerscheinungen auf.

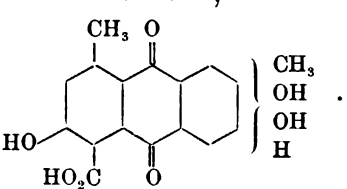
0,2519 g gaben 0,5731 CO_2 und 0,1029 H_2O.
0,2364 g „ 0,5385 CO_2 „ 0,1017 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{22}O_{10}$	Gef.	
C	62,22	62,05	62,13
H	4,60	4,57	4,81

Zur Acetylbestimmung wurde die Substanz mit kohlensäurefreier Natronlauge verseift, mit Phosphorsäure angesäuert, die Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert und mit Baryt titriert.

0,2460 g verbrauchten 20,3 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser.
Ber. für $C_{17}H_{10}O_6(COCH_3)_4$ 20,6 ccm.

Coccinon,



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2169 (1883).

Digitized by Google

Zur Umwandlung in Coccinon kann man das Coccinin in rohem Zustand verwenden. Man löst 2 g dieser Substanz in 500 ccm 6 prozentiger Natronlauge und leitet bei 90° so lange Luft oder Sauerstoff durch, bis die Lösung, welche zuerst gelb ist, über Grün und über Mischtöne eine rein violette Farbe angenommen hat. Dann säuert man mit Salzsäure an, erwärmt noch einige Zeit, um die Fällung leichter filtrierbar zu machen, läßt über Nacht stehen und filtriert.

Der braune Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und mit einer reichlichen Menge Essigäther — 400 ccm pro Gramm Substanz — ausgekocht. Es hinterbleibt ein schweres Pulver, das sich in Natronlauge mit schmutziger Farbe löst. Aus dem Essigester krystallisiert beim Erkalten reines Coccinon in prächtigen, dunkelbraunen, metallglänzenden, aus Stäbchen bestehenden Krystallaggregaten. Die Mutterlauge liefert beim Eingengen noch reichliche Mengen derselben Substanz.

Coccinon ist schwer löslich in den meisten Solvenzien, am reichlichsten löst es sich in Alkohol und Aceton, die eine kleine Menge Wasser enthalten. Auch Essigester löst in feuchtem Zustand mehr als das getrocknete Lösungsmittel. In heißem Eisessig ist Coccinon mäßig löslich, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Beim Erhitzen beobachtet man keinen scharfen Schmelzpunkt, es fängt bei 250° an sich zu zersetzen und verkohlt schließlich, indem es Spuren eines roten Sublimates ausstößt, ganz ähnlich wie Carminsäure.

0,2110 g gaben 0,4800 CO_2 und 0,0680 H_2O.
0,2022 g „ 0,4610 CO_2 „ 0,0654 H_2O,

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_7$	Gef.	
C	62,18	62,04	62,18
H	3,69	3,61	3,62

Coccinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die charakteristische Absorptionsstreifen im Gelb und Grün bei 580—600 und 540—560 $\mu\mu$ aufweist. Auf

Digitized by Google

Zusatz von Borsäure ändert sich wie bei den meisten Oxyanthrachinonen die Farbe — Bildung von Borsäureestern —, sie wird rein blau; die Lösung zeigt dann einen schwachen Streifen bei 680—700, einen starken Streifen bei 540—560 und eine verwaschene schwache Bande bei 500—510 $\mu\mu$. Die alkalische Lösung, welche blaustichiger ist als die der Carminsäure, zeigt kein charakteristisches Spektrum. Coccinon färbt gebeizte Baumwolle kräftig an, in ähnlichen Tönen wie die Carminsäure, doch etwas matter.

Coccinon gibt mehrere Reihen von Salzen, es löst sich in Natriumbicarbonat mit blutroter Farbe, die auf Zusatz von Alkali nach violettrot umschlägt.

Im Maximum lassen sich vier Wasserstoffatome durch Metall ersetzen: Eine gewogene Menge Coccinon wurde in einem Meßkolben in wasserhaltigem Alkohol gelöst und dazu ein Überschuß einer titrierten Barytlösung gegeben. Der in Wasser so gut wie völlig unlösliche, blauviolette Lack fällt aus, man erwärmt einige Zeit, füllt nach dem Erkalten mit kohlensäurefreiem Wasser bis zur Marke auf, filtriert unter Ausschluß von Kohlensäure und titriert einen aliquoten Teil des Filtrates mit Salzsäure zurück.

0,3372 g Coccinon verbrauchten 41,4 ccm $^n/_{10}$-Barytlösung.
Ber. für 4 Äquivalente 41,1 ccm.

Ein anderes Bariumsalz, das weniger Barium enthält, fällt auf Zusatz von Bariumacetat zu der Acetonlösung von Coccinon in bordeauxroten Flocken aus; ein drittes sehr schön krystallisiertes Salz, aber von komplizierter Zusammensetzung bildet sich in essigsaurer Lösung.

Um dasselbe darzustellen, löst man Coccinon in wasserhaltigem Aceton, gibt dazu eine reichliche Menge starke, wäßrige Essigsäure, erhitzt zum Sieden und versetzt zunächst eine Probe mit heißer Bariumacetatlösung. Erfolgt dabei noch flockige Fällung, so ist noch mehr

Digitized by Google

Essigsäure nötig. Bei richtig bemessenem Verhältnis krystallisiert beim Erkalten langsam ein Salz in schönen flimmernden Blättchen aus. Es wurde abgesaugt, gewaschen und im Xylolbad im Vakuum getrocknet. Es liegt ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{10}O_7$ $Ba + C_{17}H_{11}O_7 \frac{Ba}{2}$ vor, also von derselben Art, wie das oben beschriebene saure Natriumsalz der Methyldioxynaphthochinondicarbonsäure.[1])

0,2148 g gaben 0,3756 CO_2 und 0,0526 H_2O.
0,3513 g „ 0,1430 $BaSO_4$.
0,2654 g „ 0,1072 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{17}H_{10}O_7Ba + C_{17}H_{11}O_7 \frac{Ba}{2}$		Gef.	
C	47,48	47,70	
H	2,46	2,74	
Ba	23,99	23,95	23,77

Triacetylcoccinon, $C_{17}H_9O_7(COCH_3)_3$.

Man trägt Coccinon in die achtfache Menge Essigsäureanhydrid ein, dem man einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt hat. Nachdem sich alles gelöst, digeriert man mit Wasser. Acetylcoccinon krystallisiert aus Methylalkohol in orangeroten Stäbchen, die bei 210° schmelzen, es ist mäßig löslich in Alkohol, reichlich in Eisessig. Durch Alkalien wird es schon in der Kälte verseift.

0,2218 g gaben 0,4963 CO_2 und 0,0783 H_2O.

	Ber für $C_{23}H_{18}O_{10}$	Gef.
C	60,77	61,04
H	3,99	3,95

Die Acetylbestimmung wurde in derselben Weise wie beim Acetylcoccinin ausgeführt.

Die aus 0,3171 g abgeschiedene Essigsäure verbrauchte 20,9 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge; berechnet 20,95 ccm.

[1]) Auch die Laccainsäure gibt ein saures Natriumsalz von analoger Zusammensetzung.

Digitized by Google

Da sich für das Coccinon kein für die Molekulargewichtsbestimmung geeignetes Lösungsmittel finden ließ, wurde das Molekulargewicht des Acetylcoccinons bestimmt.

0,2802 g in 15,7 g Phenol 0,326° Gefrierpunktserniedrigung.
0,2820 g „ 21,0 g „ 0,227° „ .

	Ber.	Gef.	
Molgew.	412	394	426

Reduktion des Coccinons.

Reduziert man Coccinon mit Zinkstaub und Ammoniak, so beobachtet man zwei Phasen. Zuerst wird die Lösung braun, in diesem Stadium oxydiert sie sich an der Luft sehr rasch wieder zu Coccinon zurück, hierauf wird sie gelb und weniger autoxydabel. Säuert man nun an, so fällt *Coccinin* aus, das durch einmalige Krystallisation völlig rein ist.

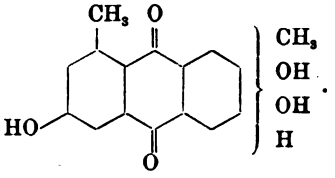
Oxydation des Coccinons.

0,5 g Coccinon wurden in 20 ccm Wasser und 4 ccm 20prozentiger Natronlauge gelöst und ohne Zusatz eines Katalysators 33prozentiges Hydroperoxyd in starkem Überschuß zugegeben, wobei man die Temperatur nicht über 20° steigen läßt. Die violettrote Farbe verschwindet und geht über Braunrot in ein blasses, bräunlichgelbes Rot über. Man säuert mit Salzsäure an, wobei wenig braune Flocken ausfallen, von denen abfiltriert wird. Dann wird erschöpfend ausgeäthert. Der Äther hinterläßt ein Öl, in welches Krystalle eingebettet sind. Man digeriert diesen Rückstand mit wenig Salzsäure, wobei das Öl in Lösung geht. Die Krystalle wurden aus Methylalkohol und Chloroform umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt sowie die übrigen sehr charakteristischen Eigenschaften als *Cochenillesäure* identifiziert.

Die salzsaure Lösung enthält noch eine zweite Säure, die wir jedoch nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge haben erhalten können.

Digitized by Google

Decarboxycoccinon,



Die Carboxylgruppe im Coccinon ist sehr fest gebunden, sie läßt sich am besten in der Weise abspalten, daß man Coccinon mit einer Mischung von 3 Volumen Schwefelsäure und 1 Volum Wasser auf 170° erhitzt. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe und gießt sie in konz. Schwefelsäure. Dabei beobachtet man eine sehr charakteristische Änderung der Farbe. Während sich Coccinon in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, die auf Zusatz von Borsäure rein blau wird, löst sich Decarboxycoccinon gerade umgekehrt in Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, die mit Borsäure in violett umschlägt. Wenn dies Stadium erreicht ist — nach etwa $^3/_4$ Stunden — gießt man in Wasser, filtriert, wäscht mit Wasser aus und trocknet. Hierauf extrahiert man das dunkle Pulver mit viel Aceton. Es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand, der sich mit schmutziger Farbe in Alkali löst.

Die Acetonlösung wird eingedampft und der Rückstand aus Pyridin unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Decarboxycoccinon krystallisiert in rotbraunen, glänzenden Kryställchen, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. In Alkali löst es sich mit purpurroter Farbe auf. Die Ausbeute ist ziemlich gering, sie beträgt etwa 20 Proz.

Zur Analyse wurde die Substanz im Toluolbad getrocknet.

0,1636 g gaben 0,4042 CO_2 und 0,0614 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$	Gef.
C	67,58	67,40
H	4,25	4,20

Digitized by Google

Auch durch Erhitzen von Coccinon mit Wasser auf 200° läßt sich die Carboxylgruppe abspalten, ohne daß jedoch der Vorgang glatter verliefe.

Spaltung der Carminsäure mit Schwefelsäure.

(*L. Holch.*)

Je 5 g Carminsäure werden in 30 ccm Wasser gelöst und 30 ccm Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung wird 12 Minuten unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten, wobei unter starkem Schäumen ein dunkelbraunes Pulver ausfällt. Man gießt in heißes Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Das braune Pulver wird getrocknet, staubfein gepulvert und, mit Seesand gemischt, einige Tage im Soxhletapparat mit Äther und schließlich erschöpfend mit Essigäther extrahiert.

Beim Abdampfen der Ätherlösung erhält man rote Kryställchen, die man in siedendem 80prozentigem Alkohol auflöst. Beim langsamen Erkalten krystallisiert die *Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure* in prächtigen Nadeln mit lebhaftem Oberflächenglanz. Denselben Körper enthält der Essigätherextrakt, doch in weniger reiner Form. Durch mehrmalige Krystallisation aus 80prozentigem Alkohol ist auch dies Präparat leicht zu reinigen. Die Gesamtausbeute beträgt dann reichlich 10 Proz. der angewandten Carminsäure.

Die Substanz ist fast unlöslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Essigester, leichter in wasserhaltigem Alkohol. Die Lösungen, insbesondere die Ätherlösung, zeigen gelbgrüne Fluorescenz. Der Farbstoff ist in Bicarbonat löslich. Er löst sich in Natriumcarbonat mit der Farbe, die Carminsäure in Wasser bildet, in Natronlauge himbeerrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist etwas blaustichiger als Fuchsin; auf Zusatz von Borsäure wird sie röter. Die Säure schmilzt über 305°, sie sublimiert von 290° ab unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Zur Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum getrocknet.

Digitized by Google

0,1750 g gaben 0,3912 CO_2 und 0,0476 H_2O.
0,2194 g „ 0,4895 CO_2 „ 0,0601 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_7$	Gef.	
C	61,13	60,97	60,85
H	3,21	3,04	3,06

Erhitzt man die Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure mit Wasser im Einschlußrohr im Schüttelschießofen auf 230—240°, so bilden sich im Rohr schön gelbbraune Nadeln von *Methyltrioxyanthrachinon*, das aus Nitrobenzol in ziegelroten Nadeln krystallisiert. Das Wasser enthält Kohlensäure. Da die Analyse darauf hinwies, daß noch eine kleine Menge unzersetzte Carbonsäure beigemengt war, wurde das Erhitzen mit Wasser ein zweites Mal wiederholt und die Substanz sodann aus Eisessig umkrystallisiert. Man trocknete sie im Vakuum bei 135°.

0,2106 g gaben 0,5130 CO_2 und 0,0647 H_2O.
0,2160 g „ 0,5260 CO_2 „ 0,0651 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_6$	Gef.	
C	66,64	66,44	66,43
H	3,73	3,44	3,37

Das *Methyltrioxyanthrachinon* zeigt ähnliche Löslichkeiten wie die Carbonsäure, es löst sich in Natronlauge mit purpurroter, in Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe, die durch Borsäure wenig verändert wird. Es färbt gebeizte Baumwolle an, zeigt aber nur schwache Affinität und gibt stumpfe Farben.

Neben der Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure erhält man bei der Spaltung der Carminsäure ein sehr schwer lösliches dunkles Pulver und außerdem eine farblose, krystallinische Substanz, die noch Gegenstand weiterer Untersuchung sein wird.

Zinkstaubdestillation der Carminsäure.

(*L. Holch.*)

Aus Carminnaccarat erhielten wir bei der Zinkstaubdestillation nur kleine Mengen eines übelriechenden Öles, aus dem sich nichts Brauchbares isolieren ließ.

Digitized by Google

Erheblich besser sind die Resultate, wenn man reinste krystallisierte Carminsäure als Ausgangsmaterial benützt. Wir machten die Beobachtung, daß die Ausbeute an Kohlenwasserstoff um so günstiger wird, je größer der Überschuß an Zinkstaub und je sorgfältiger die Verteilung des Farbstoffes im Zinkstaub ist. Wir lösten deshalb Carminsäure in wenig heißem Wasser — auf 1 Tl. Carminsäure 2,5 Tle. Wasser und verrieben diese Lösung in der Reibschale sorgfältig mit der 50fachen Menge Zinkstaub, trockneten dann das Gemisch bei 110° und mischten je 100 g desselben mit 250 g frischen Zinkstaubes. Man destilliert aus einem weiten Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom, wobei man noch eine Schicht reinen Zinkstaubes vorlegt und möglichst rasch auf Dunkelrotglut erhitzt. Der Kohlenwasserstoff verdichtet sich am Ende des Rohres als gelblicher Tropfen, der bald zum Teil krystallinisch erstarrt. Geringe Mengen sammeln sich in Form eines Mehles in der Vorlage.

Das Destillat ist ein Gemenge verschiedener Substanzen und es scheint, daß die einzelnen Destillationen in der Zusammensetzung häufig voneinander abweichen. Die Ausbeute ist schwankend und beträgt durchschnittlich 5 Proz. der angewandten Carminsäure. Zur Trennung kochten wir das Destillat zunächst mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Methylalkohol aus und saugten nach dem Erkalten ab.

Die methylalkoholische Lösung enthält außer riechenden und öligen Anteilen eine gewisse Menge *α-Methylanthracen*, das aber nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten werden konnte. Wir schieden dasselbe durch Zusatz von *Styphninsäure* als Styphnat aus, das wir umkrystallisierten und dann mit Ammoniak zerlegten. Den noch unreinen Kohlenwasserstoff oxydierten wir in Eisessiglösung mit Chromsäure bei Wasserbadtemperatur, reinigten das *α-Methylanthrachinon* durch Lösen in Natriumhydrosulfit und Wiederausfällen durch Luftoxydation und krystallisierten es sodann mehrfach aus Eisessig um.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt steigt dabei bis 165°, während reines α-Methylanthrachinon bei 170—171°[1]) schmilzt. Die Farbe des Präparates war duch geringe Verunreinigung matt strohgelb. Höchst charakteristisch aber ist die Krystallform, zu ährenförmigen Aggregaten vereinigte Nädelchen, die jede Verwechslung mit einer anderen Substanz wohl völlig ausschließen.

Der in Methylalkohol schwer lösliche Teil des Destillates wurde durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol und Sublimation gereinigt, wobei der Schmelzpunkt allmählich auf 194—196° stieg. Da anscheinend immer noch ein Gemenge vorlag, oxydierten wir den Kohlenwasserstoff mit Chromsäure zum Chinon, reinigten dies durch Auskochen mit Sodalösung und durch mehrfache Krystallisation und Sublimation, und erhielten schließlich reines *Anthrachinon*. Unser Präparat schmolz an demselben Thermometer ganz gleichzeitig mit reinem Anthrachinon bei 278°; die Mischprobe schmolz bei derselben Temperatur; Krystallform und das Verhalten gegen Natriumhydrosulfit stimmten mit Anthrachinon überein. Schließlich konnte auch durch Analyse — ausgeführt von Hrn. Heinze nach der mikrochemischen Methode von Pregl — die Identität bestätigt werden.

3,786 mg gaben 11,27 CO_2 und 1,30 H_2O.
4,378 mg „ 13,01 CO_2 „ 1,58 H_2O.
5,830 mg „ 17,22 CO_2 „ 2,10 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8O_2$	Gef.		
C	80,75	81,18	81,05	80,55
H	3,87	3,84	4,03	4,03

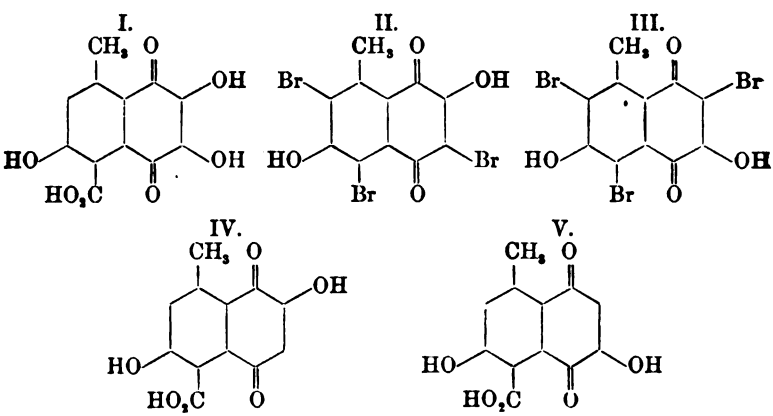
[1]) O. Fischer u. Sapper, Journ. prakt. Chem. 83, 201 (1911).

Digitized by Google

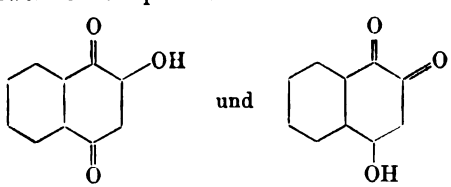
II. Über das 2,6- und das 2,7-Dioxy-1,4-naphthochinon;

von *Otto Dimroth* und *Berthold Kerkovius.*

Es wurden bisher drei Substanzen aus der Gruppe der *Oxynaphthochinone* als Abbauprodukte der *Carminsäure* erhalten, nämlich das Carminazarin (I), dessen Konstitution feststeht, ferner das *β-Bromcarmin* und die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene *Methyldioxy-naphthochinondicarbonsäure*; aus der letzteren dann durch Abspaltung von Kohlendioxyd eine Monocarbonsäure. Die Struktur des *β-Bromcarmins* und der *Methylnaphthochinoncarbonsäure* ist gesichert bis auf die Stellung einer Hydroxylgruppe.[1]) Es kommen für das erstere die Formeln II und III, für die letztere IV und V in Frage:

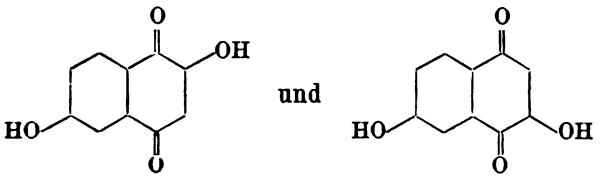


[1]) Das 2-Oxynaphthochinon soll nach O. Miller, Zentralbl. 1911 II, 283, in zwei desmotropen Formen



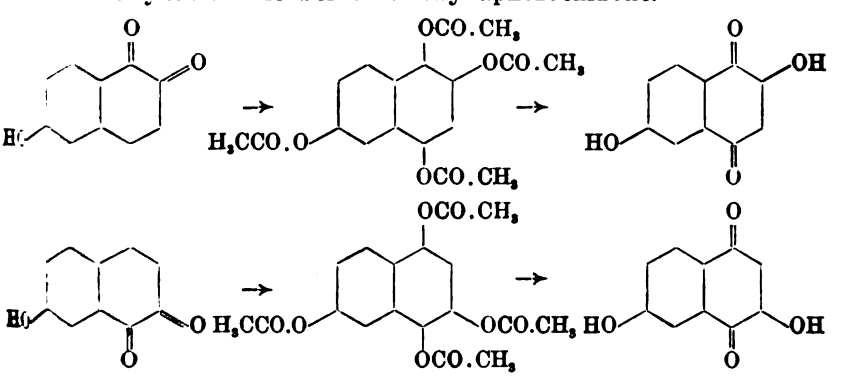
Digitized by Google

Es schien deshalb erwünscht, die beiden *Dioxynaphthochinone*



kennen zu lernen, um sie mit den Abbauprodukten der Carminsäure zu vergleichen, denn man konnte ja darauf rechnen, daß die Methyl- und Carboxylgruppe keinen erheblichen Einfluß auf die Farbe hat. Eintritt von Bromatomen beeinflußt die Farbe schon stärker und man mußte deshalb, um geeignete Vergleichsobjekte für das β-Bromcarmin zu haben, noch drei Bromatome in die beiden Oxynaphthochinone einführen.

Die Darstellung der gewünschten Oxynaphthochinone gelang leicht durch Anwendung der Thieleschen Methode[1]) auf das bekannte *6-* und *7-Oxy-β-naphthochinon.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhielt man die Tetraacetylverbindungen des *1,2,4,6-* und *1,2,4,7-Tetraoxynaphthalins* und daraus durch Verseifung und Oxydation die beiden Dioxynaphthochinone.



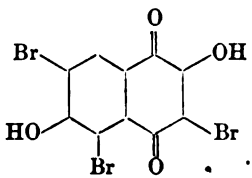
existieren. Dieser Desmotropiefall ist für unsere Untersuchungen ohne Belang und wir haben, da im allgemeinen Parachinone stabiler sind als Orthochinone, stets die parachinoide Formel geschrieben.

[1]) Thiele und Winter, diese Annalen 311, 341 (1900).

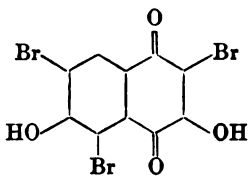
Digitized by Google

Es ergab sich, daß das erstere, das *2,6-Dioxynaphthochinon* sich genau mit derselben blutroten Farbe in Natronlauge und mit braungelber Farbe in Schwefelsäure löst wie die *Methydioxynaphthochinoncarbonsäure* aus Carminsäure, während 2,7-Dioxynaphthochinon sowohl mit Natronlauge wie mit Schwefelsäure eine karmoisinrote Lösung gibt, also als Vergleichsobjekt nicht in Frage kommen kann.

Durch Einführung von Brom ließen sich die beiden Tribromderivate

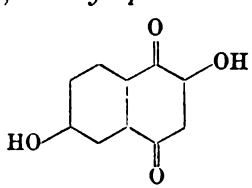


und



herstellen, von denen wiederum das erste weitgehende Ähnlichkeit mit β-Bromcarmin aufweist, während das zweite stark abweicht. Damit kann die Frage nach der Konstitution der beiden Carminspaltstücke als abgeschlossen gelten.

2,6-Dioxynaphthochinon,



Das als Ausgangsmaterial dienende 6-Oxy-1,2-naphthochinon wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Kehrmann[1]) dargestellt. Zur Oxydation des 2,6-Dioxy-1-naphthylamins haben wir jedoch nicht Eisenchlorid, sondern Natriumbichromat und Schwefelsäure angewandt, das leichter ein reines Präparat ergibt. Man oxydiert bei 0°; das Chinon fällt in schönen orangegelben Krystallen aus, die man mit besonderer Sorgfalt mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure und schließlich mit Wasser

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1960 (1907).

Digitized by Google

auswäscht. Ungenügend ausgewaschene Präparate sind nicht haltbar.

Die getrocknete Substanz wird dann unter Wasserkühlung in die 6—8 fache Menge Essigsäureanhydrid eingetragen, dem einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt sind. Das Chinon geht leicht in Lösung, das *Tetraacetyl-1,3,4,6-tetraoxynaphthalin* krystallisiert alsbald aus. Es kann aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert werden und bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 181—182°.

0,2830 g gaben 0,6188 CO_2 und 0,1154 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_8$	Gef.
C	59,98	59,64
H	4,47	4,56

Verseift man die Acetylverbindung nach Thiele und Winter mit alkoholischer Schwefelsäure, so erhält man unreine Produkte; folgendes Verfahren hat sich bewährt. 1 g Acetylverbindung wird in wenig Methylalkohol aufgeschlämmt, dazu gibt man 5 ccm 25prozentiges methylalkoholisches Kali. Die Substanz geht rasch unter Verseifung in Lösung; an der Luft färbt sich die Lösung erst braun, schließlich blutrot. Man leitet so lange Sauerstoff ein, bis die Lösung einen reinen Ton angenommen hat, einen etwa entstehenden Niederschlag bringt man durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung. Beim Ansäuern krystallisiert das 2,6-Dioxynaphthochinon in schönen gelben Krystallen vollkommen rein aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

2.6-Dioxynaphthochinon ist mäßig löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Eisessig und Aceton, sehr schwer in Benzol. In Eisessig, der eine kleine Menge Wasser enthält, erheblich leichter löslich als in trocknem Eisessig, in wasserhaltigem Aceton schon in der Kälte reichlich löslich. Krystallisiert aus Eisessig in feinen gelben Nadeln, die zu kugelförmigen Büscheln gruppiert sind, aus Aceton in Spießen. Die Lösungen der Substanz färben sich beim Kochen bald dunkel, des-

Digitized by Google

halb ist beim Umkrystallisieren Vorsicht geboten. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne scharfen Schmelzpunkt.

0,2512 g gaben 0,5776 CO_2 und 0,0748 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4$	Gef.
C	63,16	62,72
H	3,18	3,38

2,6-Dioxynaphthochinon löst sich in Soda und Natronlauge mit blutroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe, keine dieser Lösungen hat ein charakteristisches Absorptionsspektrum.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure werden die beiden Hydroxylgruppen acetyliert. Eintritt einer weiteren Hydroxylgruppe in den Kern erfolgt hier ebensowenig wie beim 2-Oxynaphthochinon.[1])

Diacetyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen.

0,2090 g gaben 0,4676 CO_2 und 0,0722 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_6$	Gef.
C	61,30	61,03
H	3,68	3,86

Bromierung des 2,6-Dioxy-1,4-naphthochinons,

Läßt man auf 2,6-Dioxynaphthochinon in siedender Eisessiglösung Brom in großem Überschuß einwirken, so treten nur zwei Bromatome in das Molekül ein, auch wenn man stundenlang kocht und Jod oder Eisen als Katalysator verwendet.

Das *Dibrom-2,6-dioxynaphthochinon* krystallisiert beim Erkalten in gelbbraunen Krystallen aus, die sich gut aus Eisessig umkrystallisieren lassen. Zur Analyse trocknet man im Vakuum bei 100°, wobei sich die Farbe aufhellt.

0,2309 g gaben 0,2914 CO_2 und 0,0232 H_2O.
0,2153 g „ 0,2324 AgBr.

---

[1]) Thiele und Winter a. a. O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_4O_4Br_2$	Gef.
C	34,50	34,48
H	1,16	1,12
Br	45,96	45,94

Die Substanz schmilzt bei 283—286°, löst sich in Soda mit stumpfer blaustichig roter Farbe, mit Natronlauge fällt ein dunkles, schwerlösliches Salz aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

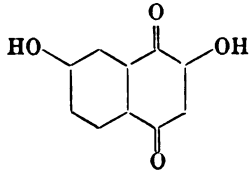
In methylalkoholischer Lösung nimmt diese Dibromverbindung leicht noch ein drittes Atom Brom auf. Man läßt die mit überschüssigem Brom versetzte Lösung bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, verdunstet im Exsiccator zur Trockne, verreibt den Rückstand mit etwas Äther und krystallisiert das grünlichgelbe Pulver aus 80 prozentiger Essigsäure um. Man erhält bei rascher Krystallisation gelbe Nadeln, bei langsamem Erkalten derbere, grünlichbraune Krystalle, die bei 242° schmelzen.

0,3052 g gaben 0,3180 CO_2 und 0,0196 H_2O.
0,2010 g „ 0,2665 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_3O_4Br_3$	Gef.
C	28,11	28,42
H	0,71	0,72
Br	56,19	56,42

Tribrom-2,6-dioxynaphthochinon löst sich in Natriumcarbonat mit rotbrauner Farbe, in Natronlauge ebenso, mit überschüssiger Natronlauge fällt ein dunkles, schwer lösliches Salz aus. Die Lösung in Schwefelsäure ist rotbraun, ein wenig grünstichiger als β-Bromcarmin. Die Lösungen zeigen keine charakteristischen Absorptionsstreifen, sondern nur eine allgemeine Absorption vom violetten Ende aus. β-Bromcarmin verhält sich ebenso.

2,7-Dioxy-1,4-naphthochinon,



Digitized by Google

Das 7-Oxy-1,2-naphthochinon ist zuerst von Clausius[1]) beschrieben und dann von Nietzki und Knapp[2]) rein dargestellt worden. Wir bereiteten es aus 2,7-Dioxynaphthalin durch Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid, Reduktion des Azofarbstoffes und Oxydation des 1-Amino-2,7-dioxynaphthalins mit Chromsäure und Schwefelsäure. Die Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure geht weniger glatt wie mit der isomeren Verbindung; man trägt das völlig trockne und sehr fein gepulverte Chinon in die sehr gut gekühlte Mischung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure langsam ein. Die mit Wasser ausgefällte Tetraacetylverbindung des 1,2,4,7-Tetraoxynaphthalins wird langsam fest. Man krystallisiert sie am besten aus Xylol um, wobei eine nicht unbedeutende Quantität Harz ungelöst bleibt. Dann krystallisiert man noch mehrmals aus hochsiedendem Ligroin. Die Substanz bildet fast farblose Spieße, die zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind, der Schmelzpunkt liegt bei 140—141°.

0,2975 g gaben 0,6514 CO_2 und 0,1222 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_8$	Gef.
C	59,98	59,73
H	4,47	4,60

Die Verseifung und Oxydation verläuft völlig glatt in derselben Weise wie bei dem Isomeren. Das *2,7-Dioxynaphthochinon* fällt in schönen orangegelben Nadeln von vollkommener Reinheit aus. Es löst sich leicht in kochendem Alkohol und schon in der Kälte in wasserhaltigem Aceton. Auf Zusatz von Wasser krystallisiert es aus dieser Lösung in ockergelben Büscheln. Es zersetzt sich über 200°, etwa bei 205—210° unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen.

0,2811 g gaben 0,6518 CO_2 und 0,0864 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4$	Gef.
C	63,16	63,24
H	3,18	3,44

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 522 (1890).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1123 (1897).

Digitized by Google

Zum Unterschiede vom 2,6-Dioxynaphthochinon löst sich diese Substanz in Natronlauge und ebenso in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe. Die Lösungen gaben keine charakteristischen Absorptionsstreifen.

Bromierung des 2,7-Dioxynaphthochinons.

Bei dieser Substanz gelingt es, in einer Operation drei Bromatome einzuführen. 0,5 g wurden in Eisessiglösung mit der 10 fachen Menge Brom, das man in Portionen zufügt, 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erfolgt langsam Krystallisation. *Tribrom-2,7-dioxynaphthochinon* krystallisiert aus Eisessig in hellgelben Prismen vom Schmelzp. 228—229°, die sich in Soda und Natronlauge mit viel blaustichigerer Farbe lösen als das Isomere, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die in dünner Schicht ins Olive spielt.

0,2124 g gaben 0,2208 CO_2 und 0,0178 H_2O.
0,2357 g „ 0,3117 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_3O_4Br_3$	Gef.
C	28,11	28,35
H	0,71	0,94
Br	56,19	56,28

III. Über den Farbstoff des Kermes;

von *Otto Dimroth* und *Wilhelm Scheurer*.

Das Hauptresultat der ersten Studie, welche der eine von uns über den Farbstoff der Kermesschildläuse veröffentlicht hat[1]), war die Konstatierung der nahen strukturellen Beziehungen, welche zwischen diesem Farbstoff und der Carminsäure bestehen. Kermessäure gab dieselben Spaltstücke wie Carminsäure, nämlich *Nitrococcussäure* und *Cochenillesäure*. Da das Molekül der

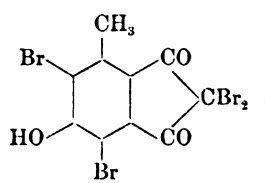
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1387 (1910).

Digitized by Google

Kermessäure erheblich einfacher gebaut ist als das seines berühmteren Rivalen, durfte man hoffen, rascher einen Einblick in den Bau dieses Farbstoffes zu bekommen und so indirekt auch die Kenntnis der Carminsäure zu fördern. Diese Voraussetzung hat sich erfüllt, die Konstitution der Kermessäure kann jetzt als in allen wesentlichen Punkten festgelegt gelten.

Die größere Menge an Ausgangsmaterial, welche wir zu unseren Versuchen brauchten, gab Gelegenheit, die Reindarstellung des Farbstoffes noch sorgfältiger auszuarbeiten. Dabei wurde gefunden, daß in der Rohkermessäure ein zweiter schön krystallisierender Farbstoff vorhanden ist, den wir *Flavokermessäure* nennen wollen. Da er in seinen färberischen Eigenschaften ganz und gar von der Kermessäure abweicht, also vermutlich nicht zur Gruppe der Carminsäurefarbstoffe gehört, und da nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, haben wir uns damit begnügt, seine Zusammensetzung festzustellen, ohne ihn näher zu untersuchen.

Für die Aufklärung der Konstitution der Kermessäure hat das Studium des Verhaltens gegen Brom wesentliche Dienste geleistet. Bromiert man in siedender 50 prozentiger Essigsäure in der Hitze, so erhält man als Hauptreaktionsprodukt *α-Bromcarmin*,



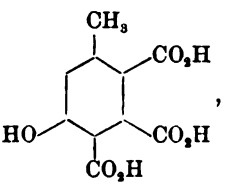
das unter diesen Bedingungen auch aus der Carminsäure erhalten wird.

Viel weniger weit wird das Molekül abgebaut, wenn man Brom in wasserfreier siedender Essigsäure auf Kermessäure reagieren läßt. Man erhält dann in recht glatter Reaktion einen Farbstoff, der in seinem Gesamtverhalten der Kermessäure noch sehr nahe steht,

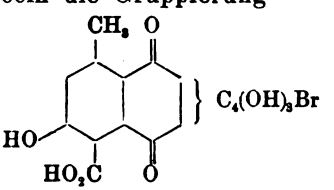
Digitized by Google

in seiner Zusammensetzung aber sich dadurch unterscheidet, daß er 2 At. Kohlenstoff im Molekül weniger enthält. Die Formel der Kermessäure ist $C_{18}H_{12}O_9$, die der neuen Substanz, die wir *Monobromcoccin* nennen wollen, $C_{16}H_9BrO_8$.

Monobromcoccin enthält die Carboxylgruppe, die in der Kermessäure vorhanden ist, noch unverändert, und ebenso wie dieser Farbstoff vier phenolische Hydroxylgruppen. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhält man Cochenillesäure.



Da man nicht daran zweifeln kann, daß Kermessäure und Bromcoccin wie die Carminsäure den Naphthochinonring enthalten, kommt man zu dem Schluß, daß in dem Bromcoccin die Gruppierung



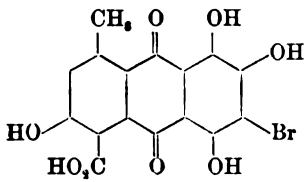
vorliegt. Die vier Kohlenstoffatome mit den vier einwertigen Gruppen lassen sich aber nur in einem Ringsystem unterbringen. Aus ganz anderen Gründen wie bei der Carminsäure gelangt man auch hier zu der Schlußfolgerung, daß das Bromcoccin und dann natürlich auch die Kermessäure Abkömmlinge des *Anthrachinons*[1]) sind.

Für die Verteilung der drei Hydroxylgruppen und des Bromatoms im Ring existieren vier Möglichkeiten. Die zwei Formeln mit drei vicinalen Hydroxylgruppen

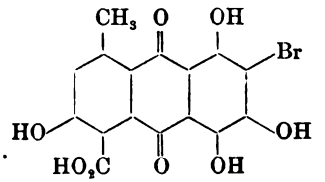
[1]) Läge das Ringsystem des Phenanthrenchinons vor, so müßte man durch Oxydation eine substituierte Diphensäure, nicht Cochenillesäure, erhalten.

Digitized by Google

sind auszuschließen, denn dann wäre das Bromcoccin ein Substitutionsprodukt des *Anthragallols*, von dem es in seinem färberischen Verhalten gänzlich abweicht. Dagegen steht es dem *Purpurin* nahe, so daß nur die Wahl bleibt zwischen zwei Strukturformeln



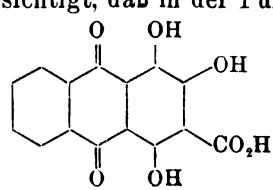
und



Diese Frage, die übrigens von relativ untergeordneter Bedeutung ist, ist noch unentschieden. Wichtiger ist die andere Frage, welchen Rückschluß man nun von der Konstitution des Bromcoccins auf die der Kermessäure ziehen kann.

Der Vergleich der empirischen Formeln lehrt, daß im Bromcoccin ein Bromatom an Stelle der Gruppe C_2H_3O eingetreten ist, die überaus große Ähnlichkeit der beiden Farbstoffe — die Spektren der alkalischen Lösungen sind identisch, diejenigen der schwefelsauren Lösungen ganz nahe verwandt — weist zwingend darauf hin, daß dieser Ersatz ohne wesentliche Veränderung des Gesamtmoleküls vor sich gegangen ist.

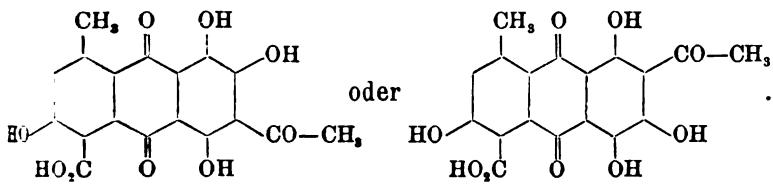
Der Rest C_2H_3O kann nur als $-CH_2-C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$ oder $-CO-CH_3$ formuliert werden. Das erstere ist unwahrscheinlich, denn die Kermessäure hat nicht die Eigenschaften eines Aldehyds; auch wäre nicht zu verstehen, daß dieser Rest durch Brom sollte verdrängt werden. Daß dagegen die Acetylgruppe durch Brom eliminiert wird, ist nicht ohne Analogien und diesem Fall besonders plausibel, wenn man berücksichtigt, daß in der Purpurincarbonsäure



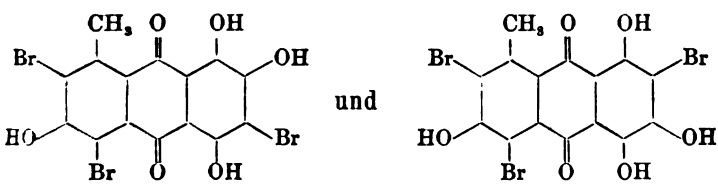
Digitized by Google

die Carboxylgruppe sehr locker sitzt und schon durch siedendes Wasser abgesprengt wird. Es ist durchaus zu erwarten, daß die Acetylgruppe an derselben Stelle zwar fester als Carboxyl, aber immerhin ziemlich beweglich eingefügt sein wird.

Das Ergebnis dieser Versuche und Überlegungen ist also, daß die Kermessäure eine der folgenden Strukturformeln besitzt:



Bromiert man das Monobromcoccin in methylalkoholischer Lösung weiter, so wird die Carboxylgruppe eliminiert und noch ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt. Für dies „*Tribromcoccin*" stehen die Strukturbilder



zur Auswahl.

Die Ansicht, daß die Kermessäure wie die Carminsäure ein Anthrachinonderivat ist, erhält eine kräftige Stütze durch das Ergebnis der Zinkstaubdestillation. Man erhält dabei in allerdings schlechter Ausbeute — da die Kermessäure nicht unzersetzt destilliert, sondern beim Erhitzen verkohlt — ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus dem sich *α-Methylanthracen* isolieren und in Form seines Chinons identifizieren ließ. Daneben entsteht vermutlich *Anthracen*, das jedoch nicht in ganz reinem Zustande gefaßt werden konnte.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Darstellung der Kermessäure und Flavokermessäure.

Die in der ersten Mitteilung ausführlich beschriebene Darstellungsmethode wurde im wesentlichen beibehalten. Wie damals erwähnt wurde, besitzt diejenige Portion des Farbstoffes, welche aus der Ätherlösung durch Ausschütteln mit Natriumacetat gewonnen wird, einen geringeren Grad der Reinheit als der andere Teil, der aus dem Äther auskrystallisiert. Diese Verunreinigung besteht nun, wie sich neuerdings herausstellte, aus einem zweiten, gut krystallisierenden Farbstoff, welchen wir *Flavokermessäure* nennen wollen.

Es ist leicht zu erkennen, ob einem Präparat von Kermessäure etwas von diesem Farbstoff beigemengt ist. Reine Kermessäure löst sich nämlich in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Borsäure mit rein blauer Farbe; enthält sie dagegen Flavokermessäure, so ist die Farbe stumpf und bei Anwesenheit größerer Mengen schmutzig blauviolett.

Zur Trennung eignet sich die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze. Das Dinatriumsalz der Kermessäure ist in heißer wäßriger, doppelt normaler Natriumacetatlösung fast unlöslich, das Natriumsalz der Flavokermessäure dagegen ziemlich leicht löslich.

Man verfährt wie folgt: Das Gemisch der Farbstoffe wird in heißem Alkohol gelöst; dazu gibt man wäßriges Natriumacetat erst tropfenweise unter Umschütteln und fügt schließlich, wenn die Kermessäure völlig ausgefällt ist, noch einen sehr großen Überschuß von Natriumacetat zu, erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert durch den Dampftrichter und wäscht wiederholt mit heißer Natriumacetatlösung nach. Die Waschwässer werden getrennt aufgefangen.

Aus dem unlöslichen dunkeln Natriumsalz erhält man die freie *Kermessäure*, indem man es in heißem Wasser unter Zusatz von Soda auflöst und dann unter Umrühren in heiße verdünnte Salzsäure gießt.

Digitized by Google

Nach dem Erkalten saugt man die Kermessäure ab, prüft sie mit Schwefelsäure-Borsäure auf Reinheit und wiederholt nötigenfalls das Verfahren.

Aus der heißen Natriumacetatlösung krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz der *Flavokermessäure* in gelbbraunen Krystallen aus, meist noch mit etwas Kermessäure verunreinigt. Man setzt die Flavokermessäure in Freiheit und verwandelt sie auf dieselbe Weise ein zweites Mal in das Natriumsalz.

Die Menge der Flavokermessäure ist sehr gering; aus 5 kg Kermes erhält man etwa 3 g dieses Farbstoffes, den wir deshalb vorläufig nicht eingehender untersucht haben.

Flavokermessäure krystallisiert aus Alkohol in langen der Kermessäure sehr ähnlichen Nadeln, aus wasserhaltiger Essigsäure in breiten durchkreuzten Prismen. In der Löslichkeit steht sie der Kermessäure sehr nahe, ist jedoch in allen Solvenzien etwas leichter löslich.

In kaltem Wasser löst sie sich sehr schwer mit braungelber Farbe, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun, auf Zusatz von Borsäure zeigt sie keinen wesentlichen Farbenumschlag. Die Farbe in Natronlauge ist der Kermessäure ähnlich, doch mehr braunstichig. Die Spektren der alkalischen und der schwefelsauren Lösung zeigen durchaus keine Ähnlichkeit mit der Kermessäure, sie weisen keine Absorptionsstreifen auf, sondern zeigen allgemeine, vom violetten Ende ausgehende Absorption.

Zur Analyse wurden Präparate verwendet, die mehrfach aus Essigsäure umkrystallisiert und im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet waren. Die einfachste Formel, die sich aus der Analyse berechnen läßt, ist $C_{13}H_8O_6$.

0.2100 g gaben 0,4620 CO_2 und 0,0606 H_2O.
0.2257 g „ 0,4959 CO_2 „ 0,0677 H_2O.
0.2764 g „ 0,6077 CO_2 „ 0,0809 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_8O_6$	Gef.	
C	60,00	60,00	59,71 59,96
H	3,10	3,23	3,34 3,27

Flavokermessäure färbt ungebeizte Wolle aus saurem Bade goldgelb an, ohne das Bad zu erschöpfen; auf Tonerdebeize gibt sie ein fahles Braun, auf Zinn ein stumpfes Orange.

Salze der Kermessäure.

Unsere frühere Mitteilung ist noch durch einen Versuch zu ergänzen, welcher zeigt, daß die Kermessäure im Maximum fünf Äquivalente Metall zu binden vermag.

Zu einem starken Überschuß titrierten Barytwassers, der sich in einem Meßkolben befindet, gibt man aus einem Tropftrichter eine alkoholische Lösung von Kermessäure unter lebhaftem Umschütteln, spült mit Alkohol nach und digeriert einige Zeit auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, läßt absitzen und filtriert unter Abschluß von Kohlensäure. Ein aliquoter Teil der Lösung wird alsdann zurücktitriert. Das Bariumsalz der Kermessäure ist in Wasser nahezu völlig unlöslich.

0,1952 g Kermessäure verbrauchten 27,1 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser.
0,2008 g „ „ 27,6 ccm $^n/_{10}$- „ .

Für 5 Äquivalente berechnet 26,3 und 27,0 ccm.

Das in der vorigen Mitteilung beschriebene *saure Bariumsalz*, von welchem seinerzeit nur eine Bariumbestimmung ausgeführt worden war, wurde nochmals vollständig analysiert.

0,2260 g gaben 0,4100 CO_2 und 0,0546 H_2O.
0,2574 g „ 0,4612 CO_2 „ 0,0590 H_2O.
0,2674 g „ 0,0720 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{18}H_{11}O_9)_2Ba$	Gef.	
C	49,11	49,48	48,87
H	2,52	2,70	2,56
Ba	15,62	15,62	15,85

Digitized by Google

Decarboxykermessäure.

1 g Kermessäure wird mit 50 ccm Wasser im Einschlußrohr 10—15 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres läßt sich Kohlensäure nachweisen. Das Rohr ist von langen dunkelroten Krystallnadeln erfüllt, die abgesaugt und aus 80 prozentiger Essigsäure umkrystallisiert werden. Die wäßrige Flüssigkeit gibt nach Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag, der vorwiegend aus unveränderter Kermessäure besteht.

Decarboxykermessäure krystallisiert in roten Nädelchen von schönem Glanz, die dunkler gefärbt sind wie Kermessäure. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, in Bicarbonat löst sie sich, da die Carboxylgruppe fehlt, fast gar nicht. In Natronlauge löst sie sich mit derselben Farbe wie Kermessäure; auch das Spektrum — Absorptionsstreifen bei 520—530 und 560—580 $\mu\mu$ — ist identisch. Die Farbe in konz. Schwefelsäure ist blauer als bei Kermessäure; auf Zusatz von Borsäure werden die Farben identisch. Die Schwefelsäurelösung zeigt einen verwaschenen Absorptionsstreifen bei 500—525, der auf Zusatz von Borsäure schärfer wird.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt fängt die Decarboxysäure über 150° an zu sublimieren, färbt sich von 250° an dunkel und verkohlt, ohne zu schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum bei 100° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

0,2232 g gaben 0,5229 CO_2 und 0,0737 H_2O.
0,2809 g „ 0,6441 CO_2 „ 0,0923 H_2O.
0,2179 g „ 0,4992 CO_2 „ 0,0723 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_7$	Gef.		
C	62,20	62,49	62,53	62,48
H	3,66	3,61	3,67	3,71

Die Decarboxysäure färbt gebeizte Wolle und Baumwolle mit denselben Tönen an wie Kermessäure, zieht jedoch aus saurem Bade nicht auf ungebeizte Wolle.

Digitized by Google

Bromierung der Kermessäure.

Die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Natur des Lösungsmittels, sind von außerordentlichem Einfluß bei der Bromierung der Kermessäure; im folgenden sollen nur diejenigen Versuche beschrieben werden, die einen möglichst einheitlichen Verlauf nahmen.

Monobromcoccin.

1 g Kermessäure wird sehr fein verrieben in 50 ccm wasserfreiem Eisessig suspendiert. Dazu gibt man 2 ccm Brom und kocht 1—2 Minuten. Der Farbstoff geht in Lösung; von etwa unangegriffenen Partikelchen filtriert man ab und läßt erkalten. Monobromcoccin krystallisiert in roten Prismen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln.

In Natriumbicarbonat löst es sich unter Kohlensäureentwicklung mit stumpf kirschroter Farbe; in Natronlauge mit der Farbe der Kermessäure und identischem Spektrum; in Schwefelsäure mit rosenroter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in blauviolett umschlägt. Die Lösung in Schwefelsäure hat zwei Streifen im Grün bei 500—510 und 540—550 $\mu\mu$; die borsäurehaltige Lösung einen verwaschenen Streifen bei 525—535 und bei 560 bis 575 $\mu\mu$. Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 259 bis 260° unter Zersetzung. Aus Eisessig krystallisiert der Farbstoff mit 2 Mol. Eisessig.

0,8787 g verloren beim Trocknen 0,1942 g entspr. 22,10 Proz.
Berechnet 22,69 Proz.

0,2011 g gaben 0,3445 CO_2 und 0,0395 H_2O.
0,2110 g „ 0,3606 CO_2 „ 0,0424 H_2O.
0,2103 g „ 0,1030 AgBr.
0,6474 g „ 0,3168 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_9BrO_8$	Gef.	
C	46,94	46,72	46,61
H	2,20	2,20	2,25
Br	19,55	20,88	20,85

Digitized by Google

Die zu hohen Bromwerte rühren wahrscheinlich von einer geringen Beimengung eines höher bromierten Produktes her.

Ein *saures Kaliumsalz* von der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_8BrK + C_{16}H_9O_8Br$ erhält man, wenn man 1 g Monobromcoccin mit einer Lösung von 3 g Kaliumacetat in 30 ccm Wasser übergießt und mit 160 ccm Eisessig kocht, bis eine fast klare Lösung entsteht. Aus der filtrierten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in braunen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die mit Wasser und dann mit Essigester ausgewaschen werden.

0,2414 g gaben 0,0226 K_2SO_4.
0,2604 g „ 0,0254 K_2SO_4.

	Ber.	Gef.	
K	4,57	4,21	4,38

Monobromcoccin vermag im Maximum 5 Äquivalente Baryt zu binden. Die Bestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie es bei der Kermessäure beschrieben wurde.

0,0465 g verbrauchten 5,9 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser. Berechnet 5,7 ccm.

Acetylverbindung. Man gibt zu 1 g Monobromcoccin 25 ccm Essigsäureanhydrid und einen Tropfen konz. Schwefelsäure, worauf rasch klare Lösung eintritt. Nach längerem Stehen gießt man auf Eis und krystallisiert die Acetylverbindung aus Eisessig um. Gelbe Krystalle, die sich in Natriumbicarbonat mit gelber Farbe lösen und durch Natronlauge verseift werden.

0.2445 g gaben 0,4426 CO_2 und 0,0685 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_5O_8Br(COCH_3)_4$		Gef.
C	49,92	49,37
H	2,97	3,13

Die Acetylbestimmung wurde in üblicher Weise ausgeführt. Man verseifte mit kohlensäurefreier Natronlauge und destillierte die Essigsäure nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure ab.

0.2969 g verbrauchten 20,4 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge. Berechnet für vier Acetylgruppen 20,6 ccm.

Digitized by Google

Oxydation des Monobromcoccins.

Oxydiert man Monobromcoccin in alkoholischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und einer Spur Manganosalz als Katalysator in der Wärme, so fallen beim Ansäuern gelbe Krystalle in kleiner Menge aus, die noch nicht untersucht wurden, das Filtrat enthält Cochenillesäure, die man durch Ausäthern isolierte und durch Krystallisation reinigte. Sie ist durch den Schmelzpunkt, die Eisenchloridreaktion und das charakteristische Bariumsalz leicht zu erkennen.

Tribromcoccin.

Tribromcoccin läßt sich sowohl aus Monobromcoccin wie auch direkt aus Kermessäure erhalten, wenn man in absolut methylalkoholischer Lösung bromiert. In beiden Fällen ließ sich Entwicklung von Kohlendioxyd nachweisen. 1 g Monobromcoccin wird in 20 ccm wasserfreiem Methylalkohol gelöst und mit 2 ccm Brom versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Nebenprodukt, das vier Bromatome im Molekül enthält und von dem später die Rede sein wird, in sehr schönen gelben Krystallen ab. Die Ausbeute an diesem ist, ohne daß der Grund anzugeben wäre, bei anscheinend ganz gleichen Versuchsbedingungen variabel, sie beträgt meist etwa 0,1 g, steigt aber zuweilen bis 0,4 g. Man saugt die Krystalle ab und gibt zur Lösung 15—20 ccm konz. wäßrige Bromwasserstoffsäure. Die braungelbe Farbe schlägt sofort in rot um und es scheiden sich rote Krystalle von Tribromcoccin in reichlicher Menge, 0,8—0,9 g, ab.

Ganz ähnlich ist die Darstellung aus Kermessäure, nur ist es dann nötig, in der Siedehitze zu bromieren. Zu einer Lösung von 1 g Kermessäure in Methylalkohol gibt man 2 ccm Brom und kocht etwa eine Minute auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erhält man ebenfalls eine Krystallisation der Tetrabromverbindung, das Filtrat gibt mit Bromwasserstoffsäure Tribromcoccin. Die Mengenverhältnisse an beiden Substanzen sind etwa dieselben,

Digitized by Google

wie wenn man vom Monobromcoccin ausgeht. Tribromcoccin bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, rote, lange, verfilzte Nadeln von prachtvollem Glanz, zuweilen derbere, dunklere Krystalle. Beim Stehen an der Luft werden die Krystalle matt, indem sie Eisessig verlieren. Zugleich wird die Farbe gelbstichiger.

Tribromcoccin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, leicht in Alkohol. Die bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz schmilzt bei 245—248° unter Zersetzung. Der Gewichtsverlust beim Trocknen entspricht einem Molekül Eisessig.

0,5360 g verloren 0,0566 g entsprechend 10,56 Proz. Berechnet 10,29 Proz.
0,2498 g gaben 0,3141 CO_2 und 0,0305 H_2O.
0,2612 g „ 0,3290 CO_2 „ 0,0366 H_2O.
0,2392 g „ 0,2583 AgBr.
0,1040 g „ 0,1117 AgBr.
0,2199 g „ in 31,56 Phenol Δ 0,090°.
0,2004 g „ „ 36,38 „ Δ 0,074°.

	Ber. für $C_{15}H_7O_6Br_3$	Gef.	
C	34,42	34,29	34,35
H	1,35	1,36	1,43
Br	45,87	45,95	45,75
M	523	557	536

Tribromcoccin löst sich in Natronlauge mit viel mehr blaustichiger Farbe als die Monobromverbindung; am Absorptionsspektrum zeigt sich das dadurch, daß die Banden etwas gegen das rote Ende zu verschoben sind. Die alkalische Lösung sowohl von Kermessäure, wie von Mono- und Tribromcoccin wird an der Luft entfärbt, ähnlich wie Purpurinlösungen; beim Tribromcoccin verläuft jedoch diese Autoxydation viel rascher wie bei den anderen Farbstoffen. In Natriumacetatlösung ist Monobromcoccin löslich, Tribromcoccin löst sich erst auf, scheidet aber alsbald ein schwer lösliches blauviolettes Natriumsalz ab.

In konz. Schwefelsäure löst sich Tribromcoccin mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in tiefblau umschlägt.

Digitized by Google

Die rote Lösung von Tribromcoccin in Methylalkohol wird auf Zusatz von Brom braungelb, aus dieser Lösung fällt mit Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der nicht näher untersucht wurde. Auf Zusatz von Bromwasserstoff jedoch wird die Farbe der methylalkoholischen Lösung sofort wieder rot und unverändertes Tribromcoccin krystallisiert aus. Offenbar enthält die braungelbe Lösung ein leicht zerlegbares Bromadditionsprodukt, und diese Substanz ist auch in den Lösungen vorhanden, die bei der Bromierung von Monobromcoccin und von Kermessäure entstehen.

Tribromcoccin vermag im Maximum vier Äquivalente Baryt zu binden.

0,1952 g verbrauchten 15,3 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser. Berechnet 14,9 ccm.

Es bildet eine *Tetraacetylverbindung.* Man erhält sie, wenn man Tribromcoccin mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure längere Zeit stehen läßt. Die Substanz geht langsam in Lösung, allmählich scheidet sich ein Teil der Acetylverbindung in grünstichig gelben, verfilzten Nädelchen ab, der Rest wird durch Eingießen in Wasser erhalten. Sie läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren, Schmelzp. 223°. Unlöslich in Bicarbonat, durch Natronlauge bei längerem Stehen oder beim Erwärmen verseifbar.

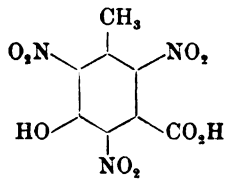
Da die prozentuale Zusammensetzung sich für jede Acetylgruppe im Kohlenstoffgehalt um 1 Proz., im Bromgehalt um 2 Proz. ändert, läßt sich in diesem Fall die Anzahl der Acetylgruppen aus der Elementaranalyse erkennen.

0,1807 g gaben 0,2657 CO_2 und 0,0382 H_2O.
0,2088 g „ 0,1722 AgBr.

Ber. für $C_{15}H_3O_6Br_3(COCH_3)_4$	Gef.
C 39,94	40,10
H 2,19	2,36
Br 34,71	35,09

Durch rauchende Salpetersäure wird Tribromcoccin zu *Nitrococcussäure,*

Digitized by Google



oxydiert. Es werden also die Bromatome durch Nitrogruppen verdrängt, wie auch aus Tribromphenol mit Salpetersäure Bromdinitrophenol gebildet wird.[1])

Nebenprodukt bei der Darstellung des Tribromcoccins: Es wurden die gelben Krystalle erwähnt, die bei der Darstellung des Tribromcoccins in kleiner, aber wechselnder Ausbeute stets ausfallen. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in gelben glänzenden, meist radial angeordneten Nadeln; sie löst sich in Natronlauge mit himbeerroter, in Schwefelsäure mit rosenroter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure sich wenig nach blau verschiebt. Die Lösungen in Natronlauge und in Schwefelsäure zeigen keine Streifen, sondern allgemeine Absorption vom violetten Ende her. Nach der Analyse kommt dieser Verbindung die Formel $C_{15}H_6O_5Br_4$ zu; es wäre also ein Bromcoccin, in welchem eine OH-Gruppe durch Brom ersetzt ist. Damit stimmt auch überein, daß sie nur drei Äquivalente Baryt zu binden vermag.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.2727 g gaben 0,3028 CO_2 und 0,0285 H_2O.
0.1699 g „ 0,1885 CO_2 „ 0,0193 H_2O.
0,1526 g „ 0,1724 CO_2 „ 0,0197 H_2O.
0.2103 g „ 0,2703 AgBr.
0,1826 g „ 0,2353 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_6O_5Br_4$	Gef.		
C	30,72	30,28	30,26	30,91
H	1,03	1,17	1,27	1,45
Br	54,58	54,71	54,81	

0,2223 g verbrauchten 11,7 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser. Ber. 11,4 ccm.

[1]) Armstrong u. Harrow, Journ. chem. Soc. **29**, 477 (1876).

Digitized by Google

Zinkstaubdestillation der Kermessäure.

Die Zinkstaubdestillation der Kermessäure verläuft ähnlich, aber immerhin ein wenig glatter als bei der Carminsäure, man erhält neben öligen Substanzen ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, in welchem das *α-Methylanthracen* reichlicher vorhanden ist, so daß es gelang, diesen Kohlenwasserstoff in nahezu reiner Form und das durch Oxydation mit Chromsäure entstehende *α-Methylanthrachinon* in analysenreinem Zustand zu erhalten. Daneben ist vermutlich Anthracen vorhanden, doch verfügten wir nicht über genügend große Mengen, um dasselbe bis zum richtigen Schmelzpunkt umzukrystallisieren.

Es ist von Wichtigkeit, die Kermessäure mit einer sehr großen Menge Zinkstaub auf das innigste zu mischen. 1,5 g Farbstoff wurden zuerst mit 15 g Zinkstaub zusammengerieben und dies Gemenge noch mit 150 g Zinkstaub verdünnt. Im Verbrennungsrohr legt man noch eine Schicht reinen Zinkstaubes vor und heizt im Wasserstoffstrom rasch an. Bei gut gelungener Operation sammelt sich im vorderen Teile des Rohres ein dicker, rasch erstarrender Tropfen, in die Vorlage geht nur wenig über. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,15—0,2 g.

Die halbfeste Masse wird unter Zusatz des gleichen Gewichtes Pikrinsäure in kalt gesättigter äthylalkoholischer Pikrinsäurelösung in der Siedehitze gelöst. Beim Einstellen in Eis krystallisiert das Gemenge der Pikrate in schönen, scheinbar einheitlichen Prismen von der Farbe und dem Glanz der Chromsäurekrystalle. Man saugt ab und krystallisiert nochmals aus einer möglichst kleinen Menge kalt gesättigter Pikrinsäurelösung um. Die Pikrinsäuremutterlaugen enthalten die schmierigen Verunreinigungen: das Pikrat löst man in Alkohol und zerlegt es mit sehr verdünntem Ammoniak. Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe, 0,3 g aus 0,5 g Rohprodukt, zerlegt man sodann durch Krystallisation aus einer nicht zu großen Menge Äthylalkohol in zwei Teile.

Digitized by Google

Die sich beim Erkalten ausscheidenden Blättchen, welche unscharf zwischen 170—180° schmolzen, wurden noch zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 196° — Schmelzpunkt des Anthracens 213°.

Durch Oxydation mit Chromsäure erhielt man ein Chinon, das wie Anthrachinon aussieht und wie dieses mit Natriumhydrosulfit eine rote Lösung gibt und dessen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 265° lag. Vermutlich liegt hier ein noch nicht ganz reines Anthrachinon vor.

Die alkoholische Mutterlauge des Anthracens wurde zur Trockne eingedampft, und der Rückstand in einer zur Lösung nicht ganz ausreichenden Menge Methylalkohol aufgenommen. Auf Zusatz von *Styphninsäure* krystallisieren rote Nädelchen, die noch zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 170°.

Die zum Vergleiche hergestellte Styphninsäureverbindung des *α*-Methylanthracens schmilzt bei 177—178°.

Der aus dem Styphnat in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 81°, während der Schmelzpunkt des reinen *α*-Methylanthracens bei 85—86° liegt.

Schließlich wurde der Kohlenwasserstoff in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert. Das Chinon krystallisiert aus Eisessig in den äußerst charakteristischen, zu ährenförmigen Aggregaten angeordneten Nädelchen und schmolz bei 170—171° wie *α-Methylanthrachinon.*

Die Analyse wurde von Herrn Heinze nach der mikrochemischen Methode Pregls ausgeführt.

3.116 mg gaben 9,235 CO_2 und 1,265 H_2O.
3.877 mg „ 11,53 CO_2 „ 1,610 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$	Gef.	
C	81,05	80,83	81,11
H	4,54	4,54	4,64

Digitized by Google

Anhang: Das Wachs aus Kermes.

Bearbeitet von *A. E. Sherndal.*

Bei der Verarbeitung der Droge[1]) geht in den ersten ätherischen Extrakt eine sehr reichliche Quantität von Fett und Wachs. Es schien nicht ohne Interesse, dasselbe zu untersuchen, da Liebermann[2]) bei der Untersuchung der Cochenille ein Wachs, das *Coccerin*, aufgefunden hatte, das in seiner Zusammensetzung sehr wesentlich von den gewöhnlichen Wachsarten abweicht; es ist zusammengesetzt aus einer Oxysäure, der *Cocceryl-säure* $C_{31}H_{62}O_3$ und einem zweiwertigen Alkohol, dem *Cocceryl-alkohol* $C_{30}H_{62}O_2$.

Die Trennung der Hauptmenge des Kermeswachses von Fett bereitet keine Schwierigkeit, da es aus der Ätherlösung auskrystallisiert, während das Fett leichter löslich ist. Man digeriert es dann nochmals mit Aceton und krystallisiert schließlich mehrfach aus Chloroform um und erhält es auf diese Weise ganz rein in weißen glänzenden Blättchen, die nach dem Verdunsten des Krystallchloroforms bei 81° schmelzen.

0,2515 g gaben 0,7540 CO_2 und 0,3086 H_2O.

	Ber. für $C_{52}H_{104}O_2$	Gef.
C	82,02	81,76
H	13,78	13,76

Da bei der Größe des Moleküles die Analyse allein keine Entscheidung über die Zusammensetzung geben kann, wurde das Wachs verseift und die Säure sowie der Alkohol isoliert.

Man verseift durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge und gießt in gesättigte Kochsalzlösung, wäscht die Masse, welche den freien Alkohol und das Natriumsalz der Säure enthält, mit Kochsalzlösung aus und trocknet sie unter Zusatz von ein wenig Natronlauge — um

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1387 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1975 (1885); **19**, 328 (1886); **20**, 959 (1887).

Digitized by Google

Hydrolyse zu vermeiden — auf dem Dampfbad und zuletzt im Exsiccator. Das trockne Pulver wurde im Soxhletapparat erschöpfend mit Äther extrahiert.

Der *Alkohol* krystallisiert aus Äther in schönen weißen Blättchen, die bei 76° schmelzen; er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Es zeigte sich, das der Alkohol nichts anderes ist als *Cerylalkohol.*

0,2446 g gaben 0,7289 CO_2 und 0,3027 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{54}O$	Gef.
C	81,59	81,27
H	14,23	13,85

Zur Feststellung der Identität wurde noch das bei 63—64° schmelzende Acetat[1]) hergestellt, sowie nach der Methode von Hell[2]) die Wasserstoffmenge bestimmt, welche in Freiheit gesetzt wird, wenn ein primärer Alkohol durch Erhitzen mit Natronkalk in die Säure verwandelt wird.

Die Fettsäure wurde aus dem Rückstand der Ätherextraktion mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Sie erwies sich als *Cerotinsäure.* Der Schmelzpunkt der aus Benzin umkrystallisierten Substanz lag bei 78—79°.

0,2376 g gaben 0,6852 CO_2 und 0,2829 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{52}O_2$	Gef.
C	78,71	78,65
H	13,22	13,32

Auch die Titration mit alkoholischer Kalilauge gab Werte, die gut auf Cerotinsäure stimmten.

Demnach ist das Wachs *Cerotinsäurecerylester.* Eben dieser Ester findet sich auch im sogenannten chinesischen Insektenwachs, das von einer Schildlausart Coccus ceriferus abgeschieden wird. Neuerdings liegt über denselben eine Untersuchung von Lipp und Kuhn[3]) vor.

Das Fett des Kermes ist ein Glycerinfettsäureester; eine Untersuchung desselben bot kein besonderes Interesse.

---

[1]) Henriques, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1415 (1887).

[2]) Diese Annalen **223**, 269 (1884).

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **86**, 184 (1912).

Digitized by Google

IV. Über den Farbstoff des Stocklacks;

von *Otto Dimroth* und *Stephan Goldschmidt.*

Der *Stocklack* oder *Gummilack*, der als Material für die Schellackfabrikation von technischer Bedeutung ist, wird bekanntlich von einem Insekt, der Lackschildlaus — Coccus laccae — erzeugt; er enthält, in viel Harz, etwas Wachs und andere Stoffe[1]) eingebettet, in geringer Menge einen roten cochenilleähnlichen Farbstoff.

Vor der Entwicklung der Teerfarbenindustrie wurden in der Wollfärberei als Ersatz für Cochenille vielfach Präparate verwandt[2]), die durch Extraktion des Stocklacks mit Wasser und Sodalösung und Fällen mit Alaun oder Kalk und verschiedenen Zusätzen gewonnen wurden und unter dem Namen *Lac-dye* und Lac-lac in den Handel kamen.

Die in der älteren Literatur verbreitete Ansicht, daß dieser Farbstoff mit der *Carminsäure* identisch sei, ist von R. E. Schmidt widerlegt worden, der eine gute und sorgfältige Studie über ihn angestellt hat.[3]) Es ist dies die einzige wissenschaftliche Untersuchung, die über diesen Farbstoff, dem Schmidt den Namen *Laccainsäure* gegeben hat, vorliegt.

Die Resultate derselben mögen hier skizziert werden. R. E. Schmidt bereitete die Laccainsäure aus dem Lac-dye durch ein mühsames und umständliches Verfahren und es gelang ihm, den Farbstoff in krystallisierter Form zu erhalten; er leitete aus Analysen, von welchen die unsrigen nur wenig differieren, als einfachste empirische Formel den Ausdruck $C_{16}H_{12}O_8$ her.

---

[1]) Über die Zusammensetzung des Stocklacks siehe insbesondere Farner, Arch. d. Pharm. **237**, 38 (1899), ferner auch Endemann, Zeitschr. angew. Chem. **20**, 1776 (1907); **22**, 676 (1909) u. a. m.

[2]) Über die Anwendung in der Färberei: R. Loewenthal, Handbuch der Färberei I, 653 (1900).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1285 (1887).

Digitized by Google

Die Untersuchung des Absorptionsspektrums zeigte, daß die Laccainsäure der Carminsäure nahe steht, ohne mit ihr identisch zu sein. Sie löst sich mit derselben Farbe und demselben Spektrum in Alkali; die sehr charakteristischen Absorptionsstreifen der Carminsäure in konz. Schwefelsäure finden sich bei der Laccainsäure nach dem Rot hin verschoben.

Zweierlei Abbauversuche verdienen Erwähnung: Zuerst wurde festgestellt, daß durch Einwirkung von Salpetersäure nicht die *Nitrococcussäure* (Trinitrokresotinsäure) entsteht, die sich aus der Carminsäure bildet, sondern statt dessen in reichlicher Menge *Pikrinsäure*.

Ferner wurde ermittelt, daß durch schmelzendes Kali nicht *Coccinin*, das Spaltstück der Carminsäure, erzeugt wird. Statt dessen erhielt R. E. Schmidt mehrere Carbonsäuren, eine mit Wasserdampf flüchtige Säure vom Schmelzp. 142—143°, welche der *Salicylsäure* ähnlich ist, und dann noch eine zweite Phenolcarbonsäure, die bei 285° schmilzt und eine rote Eisenchloridreaktion gibt und vermutlich die Formel $C_{10}H_8O_6$ hat, und schließlich eine dritte Säure ohne Eisenchloridreaktion vom Schmelzpunkt 169°, deren Analysen auf eine *Oxytoluylsäure* stimmten. Das Material reichte jedoch nicht aus, um die Zusammensetzung und Konstitution dieser Stoffe völlig klarzulegen.

Dies war der Stand der Dinge, als wir unsere Untersuchung begannen. Zunächst handelte es sich darum, die *Materialbeschaffung* so zu vereinfachen, daß wir bei der Anstellung der Versuche nicht zu allzu großer Sparsamkeit gezwungen waren. Da konnte der Lac-dye, der wegen seines großen Gehaltes an allen möglichen Mineralstoffen nur schwierig zu verarbeiten und zudem heute im Handel kaum mehr zu bekommen ist, nicht in Frage kommen.

Wir bedienten uns vielmehr des *Stocklacks* selbst und verwandten viel Mühe darauf, eine möglichst einfache Methode auszuarbeiten, die in zuverlässiger Weise

Digitized by Google

den Farbstoff im Zustand größter Reinheit darzustellen gestattet. Da aber aus dem Ausgangsmaterial nur 0,5 bis 0,75 Proz. reinen Farbstoffes gewonnen werden können[1]), mußten große Materialmengen — wir haben mehrere 100 kg Stocklack verarbeitet — und noch größere Flüssigkeitsmengen bewältigt werden.

Die von R. E. Schmidt aufgestellte empirische Formel $C_{16}H_{12}O_8$ läßt sich nach unseren Untersuchungen nicht mehr aufrecht erhalten, sie ist vielmehr durch den Ausdruck $C_{20}H_{14}O_{10}$ zu ersetzen. Diese Formel stützt sich hauptsächlich auf den Vergleich der Analysen der *Laccainsäure* mit der eines Reduktionsproduktes $C_{20}H_{16}O_9$, das mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten wird und durch gelinde Oxydation einen Farbstoff $C_{20}H_{14}O_9$ ergibt. Die beiden letzteren verhalten sich zueinander wie Hydrochinon und Chinon.

Gut krystallisierende *Salze*, die einen Rückschluß auf die Formel gestatteten, waren leider nicht zu gewinnen; ganz allgemein zeigen die Derivate der Laccainsäure eine recht geringe Krystallisationsfähigkeit. Es konnte festgestellt werden, daß sich fünf Wasserstoffatome der Laccainsäure durch Metall ersetzen lassen.

Nunmehr galt es, eine Methode zu finden, welche gestattet, das große Molekül der Laccainsäure sukzessive abzubauen, ohne es in zu kleine Stücke zu zersplittern. Nach manchen Fehlversuchen gelang es, im *Wasserstoffsuperoxyd* ein geeignetes Oxydationsmittel zu finden. Wie die anderen Farbstoffe dieser Gruppe fällt die Laccainsäure besonders in alkalischer Lösung leicht der Oxydation anheim. Auch Luftsauerstoff zerstört unter dieser Bedingung den Farbstoff. Dabei entsteht als erstes labiles Zwischenprodukt eine Substanz, die sich wie das Carminochinon verhält, also durch gelinde Reduktion wieder Laccainsäure zurückliefert.

[1]) Die Angabe von Farner, a. a. O., der Farbstoffgehalt des Stocklacks betrage 6—7 Proz., bezieht sich auf eine stark mit Harz verunreinigte Laccainsäure.

Digitized by Google

Wesentlich war dann die Beobachtung, daß gewisse Metallsalze — Kobalt-, Mangan-, Cero- und Ferrosalze — die Oxydation der Laccainsäure durch Hydroperoxyd in alkalischer Lösung sehr stark katalysisch beschleunigen[1]) und dadurch einen glatten Reaktionsverlauf ermöglichen. Unter genau fixierten Bedingungen entsteht so aus dem Farbstoff in reichlicher Ausbeute ein Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_{11}$, das wir aus Bequemlichkeitsgründen *Calainsäure* nennen wollen. Zur Bildung dieses Stoffes ist eine Wasserstoffsuperoxydmenge erforderlich, die $2^1/_2$—3 At. Sauerstoff äquivalent ist, er steht also der Laccainsäure noch nicht zu ferne.

Die empirische Formel der Calainsäure ist durch die Analyse eines wohlkrystallisierten, sauren Silbersalzes, $C_{18}H_{12}O_{11}Ag_2$, festgelegt, die Titration ergibt die Anwesenheit dreier Carboxylgruppen. Außerdem enthält sie sicher mindestens eine Ketogruppe, denn sie reagiert leicht mit Phenylhydrazin.

Die Calainsäure hat nicht mehr den Farbcharakter der Laccainsäure, sie ist gelb und löst sich in Alkali mit gelber Farbe.

Nimmt man aus Analogiegründen, wozu man sicher berechtigt ist, an, daß die Laccainsäure ein Anthrachinonfarbstoff ist, so ist recht wahrscheinlich, daß die Calainsäure ein Abkömmling des *Naphthochinons* ist. Doch sind wir noch nicht in der Lage, eine begründete Konstitutionsformel für dieses Oxydationsprodukt aufzustellen.

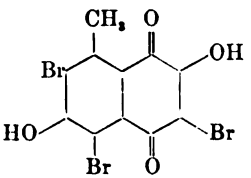
Aber die Produkte, die wir durch weiteren sukzessiven Abbau der Calainsäure erhalten haben, sind ihrer Konstitution nach festgelegt. Läßt man auf diesen Stoff *Brom* in Eisessiglösung in der Kälte einwirken, so erhält man zwei Säuren, eine *gelbe*, die für die Konstitutionserforschung von Wichtigkeit ist, und eine *farblose* Säure,

[1]) Es ist bekannt, daß die Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung durch Ferrosalze beschleunigt wird; über Katalyse in alkalischer Lösung ist uns keine Angabe bekannt geworden.

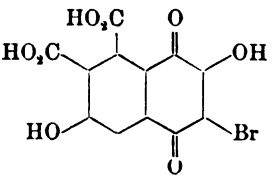
Digitized by Google

auf die wir am Schluß noch kurz zurückkommen. Die gelbe Säure besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_8Br$. Ihrem ganzen Verhalten nach ist sie ein Analogon des *β-Bromcarmins*; wir wollen sie dieser Analogie zuliebe *β-Bromlaccain* nennen.

Nachfolgend die Strukturformel von β-Bromcarmin und β-Bromlaccain:

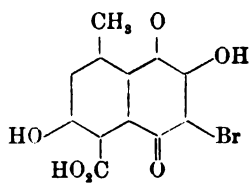


β-Bromcarmin

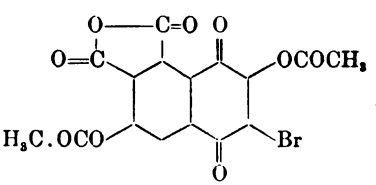


β-Bromlaccain

Zu diesen sei dann noch das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Abbauprodukt der Carminsäure gestellt, welches aus diesem Farbstoff durch sukzessive Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Brom entsteht:



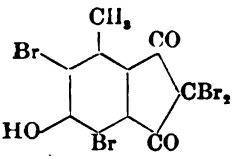
Die Ähnlichkeit und gleichzeitig die Verschiedenheiten der Konstitution der beiden Farbstoffe treten in diesen Spaltstücken klar zutage. β-Bromlaccain löst sich in Natronlauge mit tiefroter Farbe wie β-Bromcarmin, vier Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar; mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure treten zwei Acetylgruppen in das Molekül, zugleich erfolgt Anhydridbildung, woraus folgt, daß zwei Carboxylgruppen in Orthostellung stehen:



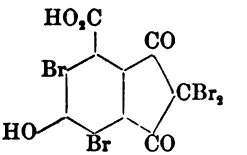
Digitized by Google

Aus β-Bromcarmin entsteht, wie bekannt, durch Bromierung in wäßriger Lösung das *α-Bromcarmin* genannte Indonderivat.

In derselben Weise verläuft die Bromierung des β-Bromlaccains; wir wollen deshalb das Reaktionsprodukt *α-Bromlaccain* nennen.



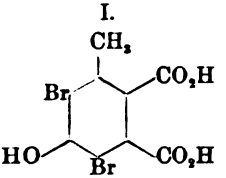
α-Bromcarmin



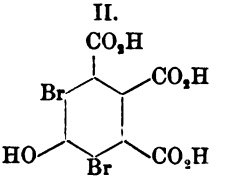
α-Bromlaccain

α-Bromlaccain ist farblos wie das α-Bromcarmin, wie dieses bildet es durch Erwärmen mit Soda einen schönen roten Farbstoff. Mit Natronlauge, glatter mit Hypobromit, wird α-Bromcarmin aufgespalten zu Bromoform und *Dibrommethyloxyphthalsäure* (I); α-Bromlaccain gibt gleichfalls Bromoform und daneben *Dibromphenoltricarbonsäure* (II).

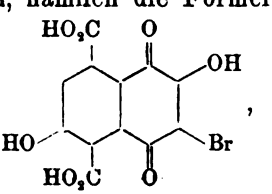
I.



II.



Diese gibt mit Eisenchlorid nur eine schwache Färbung, enthält also keine zum phenolischen Hydroxyl orthoständige Carboxylgruppe. Damit entfallen alle sonstigen Möglichkeiten der Formulierung. Ebenso verhält sich α-Bromlaccain, während β-Bromlaccain sich mit Eisenchlorid tief rot färbt, also eine Carboxylgruppe in Orthostellung zum Hydroxyl enthält. Diese Tatsachen lassen für das β-Bromlaccain nur eine zweite Alternative möglich erscheinen, nämlich die Formel

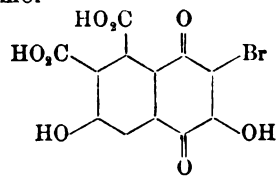


,

Digitized by Google

welche aber durch die Anhydridbildung des Acetylderivates ausgeschlossen ist.

Was nun schließlich die Stellung der Hydroxylgruppe und des Bromatoms im Chinonkern anbelangt, so scheidet die Formel

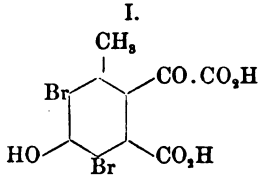


aus dem Grunde aus, weil, wie in der Carminsäurearbeit mitgeteilt wurde, 2,7-Dioxynaphthochinon und seine Derivate ganz andere Farbreaktionen geben als 2,6-Dioxynaphthochinon. Das β-Bromlaccain gleicht aber durchaus dem letzteren und dem β-Bromcarmin.

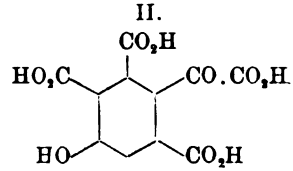
Die Formel des β-Bromlaccains wird ferner noch gestützt durch die Produkte des oxydativen Abbaus.

Wie das β-Bromcarmin sich zu einer Ketosäure (I) oxydieren läßt[1]), so entsteht aus dem β-Bromlaccain eine Ketosäure (II oder III), welche beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet — eine für α-Ketosäuren charakteristische Reaktion — um in Phenoltetracarbonsäure (IV) überzugehen.

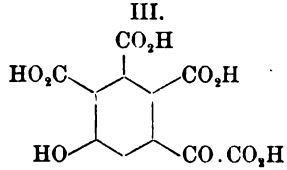
I.



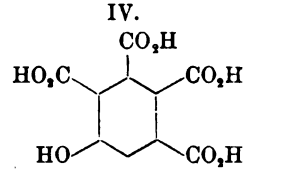
II.



III.



IV.



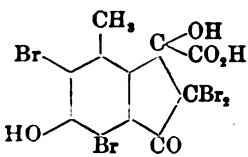
Neben der Ketosäure erhält man bei der Oxydation des β-Bromlaccains eine zweite Substanz, die locker ge-

[1]) Die Stellung des Glyoxylsäurerestes ist nicht sicher.

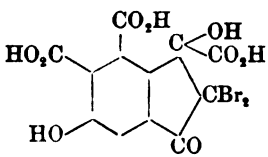
Digitized by Google

bundenes Brom enthält und die Formel $C_{12}H_6O_9Br_2$ besitzt. Sie entspricht jedenfalls dem Indonderivat, das aus β-Bromcarmin beim Behandeln mit Brom und Soda entsteht (Formel V) und man darf ihr demnach wohl die Strukturformel VI zuweisen.

V.



VI.



Schließlich ist noch zu erwähnen, daß bei der Darstellung des β-Bromlaccains aus Calainsäure als Nebenprodukt eine zweite bromhaltige Säure auftritt. Ihre Untersuchung hat bisher nichts zur Aufklärung der Konstitution der Calainsäure beigetragen. Nach den Ergebnissen der Analyse der Substanz selbst und eines Spaltstückes, das im experimentellen Teil beschrieben ist, ist ihre empirische Formel $C_{12}H_{10}Br_2O_6$.

Vergleicht man diese mit der Formel der Calainsäure, $C_{18}H_{14}O_{11}$, und des β-Bromlaccains, $C_{12}H_5BrO_8$, so ist klar, daß diese Säure nicht etwa eine zweite Hälfte des Calainsäuremoleküls sein kann. Es erscheint uns wahrscheinlich, daß sie vielmehr ein Kondensationsprodukt eines Spaltstücks ist. Dann aber ist es nutzlos, eine eingehende Untersuchung dieses Stoffes vorzunehmen.

Es dürfte weit zweckmäßiger sein, zur Aufklärung der Konstitution der Laccainsäure noch andere Abbaumethoden heranzuziehen, und solche Versuche sind zurzeit im Gange. Ein erhebliches Bruchstück dieses Farbstoffes ist schon jetzt strukturell sichergestellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Laccainsäure.

25 kg Stocklack werden — mäßig fein, auf keinen Fall staubfein gemahlen — in einem Kupferkessel unter ständigem Rühren in 300 Liter Wasser eingetragen, das

Digitized by Google

auf etwa 50° erwärmt ist, da bei höherer Temperatur die ganze Masse zusammenschmilzt. Nachdem man die Flüssigkeit mehrere Male kräftig durchgerührt hat, läßt man dieselbe unter ruhigem Stehen erkalten (etwa 12 Stunden). Dann hebert man die klare rote Lösung soweit als möglich von dem Bodensatz ab, gibt den Rest schließlich auf Rupfen und läßt abtropfen. Die in Ballons von 50 Liter gefüllte Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert, wobei ein Teil des in Lösung befindlichen Harzes ausfällt. Man nimmt dazu 80 ccm Eisessig auf je 50 Liter Flüssigkeit, läßt dann die Lösung einen Tag ruhig stehen, hebert die klar gewordene Lösung ab und gibt den Rest auf ein Koliertuch. Die Lösung wird dann in einem großen 60 Liter fassenden Emailletopf über freiem Feuer, wobei man die Flüssigkeit durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung hält und die Wasserdämpfe absaugt, so weit eingedampft, daß von je 100 Liter noch 16—20 Liter bleiben. Diese werden heiß durch ein Faltenfilter filtriert, mit $1^1/_2$ Liter konz. Salzsäure angesäuert und dann 8 Tage zur Krystallisation stehen lassen. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 70° bildet die so erhaltene Rohlaccainsäure eine dunkelrote bröckelige Masse von harzigem Geruch, die sich zu einem hellbraunen Pulver zerreiben läßt. Die Ausbeute beträgt 1—1,5 Proz. des Stocklacks.

Die rohe Laccainsäure, der noch harzige Verunreinigungen beigemengt sind, löst sich ziemlich leicht in 85 prozentiger Ameisensäure, in Eisessig, Alkohol sowie den meisten anderen Lösungsmitteln. Zur Reinigung löst man sie in dem vierfachen Gewicht 85 prozentiger Ameisensäure auf dem Wasserbad. Die Lösung läßt sich nicht filtrieren, da insbesondere bei Verarbeitung größerer Mengen die — nunmehr reine — Laccainsäure wieder herauskrystallisiert, ehe noch alles in Lösung gegangen ist. Nach eintägigem Stehen saugt man ab, wäscht mit Ameisensäure, dann mit viel Eisessig und schließlich noch mit Äther nach und trocknet den Farbstoff bei 60—70°

Digitized by Google

im Trockenschrank. Die auf diese Weise — in einer Ausbeute von 45—50 Proz. der Rohsäure — erhaltene Laccainsäure ist für alle Versuche genügend rein, in kleinen mikroskopischen Rhomboedern krystallisiert und stellt je nach der Größe der Krystalle ein Pulver von ziegelroter bis dunkelroter Farbe dar.

Die Mutterlaugen lassen sich kaum mehr weiter verarbeiten, sie hinterlassen beim Abdampfen eine dunkle schmierige Masse.

Ein charakteristisches Merkmal für die Reinheit der Laccainsäure ist die Löslichkeit, die um so mehr abnimmt, je reiner der Farbstoff ist. In Wasser ist sie etwas leichter löslich als die Kermessäure, aber sehr viel schwerer als die Carminsäure. In Alkohol, Eisessig und anderen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich.

Mit Ausnahme der Angaben über die Löslichkeit stimmen die übrigen Eigenschaften mit der Beschreibung R. E. Schmidts überein. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaurosa Farbe, die auf Zusatz von Borsäure rotviolett wird. Die Farbe in Natronlauge ist genau dieselbe wie bei Carminsäure und Kermessäure.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt charakteristische Absorptionsstreifen bei 505—520 und 545—555 $\mu\mu$; in Borschwefelsäure bei 440—460, 475—500 und 525 bis 535; in Natronlauge bei 520—535 und 555—580. Die auffallenden Absorptionsstreifen der Carminsäure liegen in Schwefelsäure bei 495—510 und 530—540, in Borschwefelsäure bei 440—460, 480—505, 530—535, in Natronlauge bei 520—535 und 560—580 $\mu\mu$.

Beim trocknen Erhitzen verhält sich die Laccainsäure wie die Carminsäure, sie bläht sich unter Gasentwicklung stark auf und gibt Spuren eines roten Sublimats unter Verkohlung der Hauptmenge. Sie färbt Wolle aus saurem Bade mit kupferroter Farbe an ohne das Bad zu erschöpfen, zinngebeizte Wolle wird scharlachrot, tonerdegebeizte Wolle karmoisinrot gefärbt. Die Färbung auf Zinnbeize ist gelbstichiger, die auf Tonerde-

Digitized by Google

beize weniger blaustichig als die der Carminsäure. Gebeizte Baumwolle wird kräftig angefärbt mit ähnlichen Tönen wie von Carminsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz in siedendem Wasser gelöst, wovon etwa 270 Tle. notwendig sind, filtriert, mit rauchender Salzsäure kräftig angesäuert und der Krystallisation überlassen. Dies Verfahren wurde nochmals wiederholt. Trotzdem hinterließ die bei 100° im Vakuum getrocknete Säure nach der Verbrennung im Schiffchen eine — allerdings unwägbare — Spur Asche.

0,2178 g gaben 0,4602 CO_2 und 0,0684 H_2O.
0,2260 g „ 0,4795 CO_2 „ 0,0715 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_{10}$	Gef.	
C	57,96	57,63	57,86
H	3,38	3,51	3,54

Die Prüfung der Laccainsäure nach Zeisel ergab die Abwesenheit von Methoxylgruppen.

Salzbildung.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, eine Anzahl krystallisierter Salze zu erhalten. Mit den meisten Basen bildet sie unlösliche, amorphe farbige Fällungen.

In krystallisierter Form konnte nur ein saures Natriumsalz von komplizierter Zusammensetzung[1]) erhalten werden, das sich übrigens auch zur Reinigung des Farbstoffes recht gut eignet. 3 g Laccainsäure werden mit einer Lösung von 6 g Natriumacetat in 45 ccm Wasser auf dem Dampfbad bis zur Lösung erwärmt. Man filtriert warm, nach längerem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von kleinen, zu Sternchen gruppierten Nädelchen, die mit verdünntem und schließlich mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden. Das Natriumsalz läßt sich aus verdünntem Alkohol um-

[1]) Vergleiche auch das analog zusammengesetzte Natriumsalz bei der Methyldioxynaphthochinoncarbonsäure und das ebenfalls analoge Bariumsalz des Coccinons in der vorhergehenden Arbeit über Carminsäure.

Digitized by Google

krystallisieren. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet. Die Werte stimmen auf eine Doppelverbindung von Dinatrium- und Mononatriumsalz.

0,2486 g gaben 0,4844 CO_2 und 0,0670 H_2O.
0,2420 g „ 0,4706 CO_2 „ 0,0650 H_2O.
0,2624 g „ 0,0624 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_{10}Na_2 + C_{20}H_{13}O_{10}Na$	Gef.	
C	53,67	53,10	53,05
H	2,82	3,00	3,01
Na	7,73	7,71	—

Mit überschüssigem Baryt gibt Laccainsäure ein braunviolettes, in Wasser völlig unlösliches Salz; die zur Bildung desselben nötige Barytmenge wurde durch Titration ermittelt, in der früher[1]) beschriebenen Weise.

0,5650 g verbrauchten 67,4 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser. Ber. für 5 Äquivalente 68,2 ccm.
0,5176 g verbrauchten 60,5 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser. Ber. 62,5 ccm.

Acetylverbindung.

R. E. Schmidt hatte die Acetylverbindung nur in Form eines gelben Harzes erhalten; nach manchen vergeblichen Ursachen gelang die Darstellung eines krystallisierten Präparates.

1,5 g reine Laccainsäure werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 6—10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, wobei alles unter Erwärmung in Lösung geht. Nach 10 Minuten läßt man unter Kühlung Wasser zufließen, bis das Acetylprodukt ausgefällt ist, dann schüttelt man mehrfach mit Essigäther aus, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Essigäther auf dem Wasserbad: etwa noch vorhandenes Essigsäureanhydrid wird im Exsiccator verdunstet. Das Rohprodukt löst man in der sechsfachen Menge heißen Eisessigs und überläßt nach dem Animpfen der Krystallisation. Ausbeute: 1 g. Die Acetyllaccainsäure besteht aus gelben mikroskopischen, konzentrisch vereinigten

[1]) in der Carminsäurearbeit beim Coccinon.

Digitized by Google

Nädelchen, welche beim Erhitzen sich bei etwa 160° zu röten beginnen und unscharf bei 176° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Sie löst sich in Bicarbonat mit rein gelber Farbe, enthält also eine Carboxylgruppe. Die Acetylgruppen werden leicht verseift. Zur Analyse wurde im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 60° getrocknet, wobei die Farbe in gelbrot übergeht. Die Resultate stimmen auf die Formel $C_{28}H_{24}O_{15}$, was wohl so zu deuten ist, daß die Substanz drei Acetylgruppen und 1 Mol. Krystalleisessig enthält.

0,2048 g gaben 0,4236 CO_2 und 0,0747 H_2O.
0,2183 g „ 0,4487 CO_2 „ 0,0780 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{20}O_{13}+C_2H_4O_2$	Gef.	
C	55,99	56,41	56,40
H	4,03	4,08	4,00

Die Acetylbestimmung[1]) steht damit im Einklang.

0,2214 g verbrauchten 15,5 ccm $^n/_{10}$-KOH. Berechnet 14,8 ccm.
0,3080 g „ 21,2 ccm $^n/_{10}$-KOH „ 20,5 ccm.

Methylierung der Laccainsäure.

Sowohl mit Jodmethyl und Silberoxyd wie mit Dimethylsulfat erhielt man nur schlecht und undeutlich krystallisierende Substanzen, welche nach einigen Analysen Gemische von wechselnder Zusammensetzung sind. Sie wurden vorläufig nicht eingehend untersucht.

Reduktion der Laccainsäure.

1 g Laccainsäure wurde in 30 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak gelöst, dann nach Zugabe von Zinkstaub aufgekocht und siedend in verdünnte Salzsäure hineinfiltriert. Man läßt in Kohlensäureatmosphäre stehen, wobei das Reduktionsprodukt in braungelben Rhomboedern herauskommt, die möglichst unter Luftausschluß mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet werden, wobei sie sich

[1]) Ausführung wie bei der Acetylkermessäure, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1393 (1910).

Digitized by Google

dunkler färben. Sie lösen sich in Alkali mit braungelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft bald in ein schmutziges Braunviolett übergeht; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich gelb; jedoch wird auch hier der Ton bald braunrot. Das gleiche Reduktionsprodukt erhält man auch mit Zinn und Salzsäure sowie bei der Reduktion des sauren Natriumsalzes mit Palladium und Wasserstoff nach der Methode von Skita. Nach den Ergebnissen der Analyse entsteht die Substanz aus der Laccainsäure durch Addition von zwei Wasserstoffatomen und Herausnahme eines Sauerstoffatomes:

0,2318 g gaben 0,5108 CO_2 und 0,0835 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_9$	Gef.
C	60,00	60,10
H	4,00	4,03

Da bei der Reoxydation dieser Leukostufe ein Farbstoff gebildet wird, der sich von der Laccainsäure durch ein Minus von einem Sauerstoffatom unterscheidet, ist anzunehmen, daß die Reduktion so verläuft, daß die Chinongruppe zum Hydrochinon wird, während gleichzeitig ein Hydroxylsauerstoff eliminiert wird.

Die Oxydation führt man am besten so aus, daß man die ammoniakalische gelbe Lösung in ein Gemisch von Salzsäure und Kupferchlorid einfließen läßt. Teils in der Hitze, vollständig beim Erkalten krystallisiert der neue Farbstoff aus, der zur Reinigung in etwa 500 Tln. siedenden Wassers gelöst wird. Nach Zusatz von 50 Tln. rauchender Salzsäure krystallisiert die Substanz in Rhomboedern aus. Sie löst sich in Wasser mit mehr braunroter Farbe: in Alkali stumpfer und mehr braunviolett, in Ammoniak leuchtender als Laccainsäure. Die Farben in konz. Schwefelsäure sind fast identisch, doch tritt auf Zusatz von Borsäure der charakteristische Farbenumschlag nicht auf. Zur Analyse trocknet man bei 100° im Vakuum.

0,2602 g gaben 0,5761 CO_2 und 0,0844 H_2O.
0,2280 g „ 0,5030 CO_2 „ 0,0743 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_9$	Gef.	
C	60,30	60,38	60,17
H	3,52	3,63	3,65

Laccainsäure und Salzsäure bei höherer Temperatur.

Nach R. E. Schmidt entsteht beim Erhitzen von Laccainsäure mit Salzsäure auf 180° Chlormethyl (oder Chloräthyl) und ein chlorhaltiger Farbstoff. Da Schmidt die Laccainsäure aus Alkohol umkrystallisiert hatte, dürfte das Chloräthyl jedenfalls vom Krystallalkohol herstammen, das seinem Präparat anhaftete. 1 g Laccainsäure wurde mit 10 ccm Wasser und 1—2 ccm 20 prozentiger Salzsäure 26 Stunden im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Dabei schied sich der größte Teil in schönen Krystallen ab, welche abgesaugt wurden. Zur Reinigung wurden 0,5 g derselben in 300 ccm Wasser und der nötigen Menge Kalilauge gelöst, bei Siedetemperatur mit Salzsäure eben angesäuert und sofort von ausgeschiedenen Flocken filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach kurzer Zeit schöne, zu Sternchen vereinigte Krystallaggregate ab, welche nach allen Farbreaktionen und nach den Ergebnissen der Analyse nichts anderes sind als unveränderte Laccainsäure. Von dem aus Ameisensäure umkrystallisierten Präparat unterschied sich die Substanz durch ihre noch größere Schwerlöslichkeit in Wasser, das kaum angefärbt wird. Diese Eigentümlichkeit ist wohl durch die derbere Krystallisation oder auch durch einen noch höheren Reinheitsgrad des Farbstoffs zu erklären.

0,2197 g gaben 0,4690 CO_2 und 0,0654 H_2O.
0,2192 g „ 0,4670 CO_2 „ 0,0662 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_{10}$	Get.	
C	57,96	58,22	58,11
H	3,38	3,30	3,38

Oxydation der Laccainsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Laccainsäure wird in alkalischer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd leicht oxydiert, besonders wenn gewisse

Digitized by Google

Metallsalze, die katalytisch wirken, in minimalen Quantitäten zugesetzt werden. Am wirksamsten sind Kobaltsalze, dann folgen Mangan-, schließlich Cero- und Ferrosalze. Zunehmende Alkalikonzentration erhöht die Oxydationsgeschwindigkeit wesentlich, zersetzt jedoch im Übermaß angewandt die Reaktionsprodukte.

Quantitativ läßt sich der Verlauf der Oxydation am besten verfolgen, wenn man zu einer alkalischen Laccainsäurelösung mit Kobaltsalz als Katalysator bei 0° allmählich Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Gehalt zutropft. Nach Verbrauch von 1 Mol. Hydroperoxyd ist der violettrote Ton der Laccainsäure verschwunden und hat einer ziegelroten Farbe Platz gemacht. Diese Oxydationsstufe ist sehr labil und läßt sich nicht isolieren. Säuert man an und gibt schweflige Säure zu, so fällt wieder Laccainsäure aus. Daraus folgt, daß die Lösung in diesem Stadium eine Substanz enthält, die sich zu Laccainsäure verhält wie Chinon zu Hydrochinon. Sie entspricht völlig dem Chinon aus Carminsäure und Kermessäure.

Fügt man ein weiteres halbes Molekül Hydroperoxyd zu, so wird die Farbe gelbbraun; auch dann wird durch schweflige Säure noch Laccainsäure regeneriert. Zur Oxydation bis zur Stufe der Calainsäure werden $2^1/_2$ bis 3 Sauerstoffatome verbraucht. Calainsäure wird glatter gebildet, wenn man Manganosalze als Katalysator verwendet.

Auch durch Luftsauerstoff werden alkalische Laccainsäurelösungen besonders leicht oxydiert, wenn Spuren von Kobaltosalzen zugegen sind. Man kommt zu denselben Zwischenstufen mit ziegelroter und braungelber Farbe, welche mit Schwefeldioxyd zu Laccainsäure reduziert werden. Schließlich wird der Farbton wieder rot und nun läßt sich keine Laccainsäure mehr regenerieren

Zur *Darstellung der Calainsäure* ist es nötig, die im folgenden beschriebenen, sorgfältig ausgearbeiteten Versuchsbedingungen genau einzuhalten, wenn man gute Resultate erzielen will.

Digitized by Google

10 g Laccainsäure werden mit 200 ccm Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt, dann 11 ccm Kalilauge 1 : 1 zugegeben. Nachdem sich alles gelöst hat wird zum Liter verdünnt. Wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 40° erreicht hat, gibt man 10 g Perhydrol „Merck", sowie zwei Tropfen einer 10prozentigen Lösung von Manganochlorid zu und erhitzt auf 60—70°. Hierbei geht der violette Ton der Lösung in rot und schließlich in braungelb über. Dann ist das Ende der Reaktion erreicht und man säuert nun mit 25 ccm Eisessig an und gibt eine wäßrige Lösung von 12 g Bariumacetat zu, wobei sich ein flockiger Niederschlag von braungelber Farbe ausscheidet. Von diesem filtriert man im auf 70° vorgeheizten Heißwassertrichter möglichst rasch ab. Das Filtrat kühlt man mit kaltem Wasser und kann dann nach mehrstündigem Stehem das Bariumsalz absaugen. Bei richtig verlaufener Oxydation hat dasselbe eine hell gelbbraune Farbe und ist in kleinen, zu Sternchen vereinigten Aggregaten krystallisiert. Es ist nicht zweckmäßig, länger als 4—5 Stunden zur Krystallisation stehen zu lassen, da sich sonst noch dunkle Verunreinigungen abscheiden. Die Ausbeute an Bariumsalz beträgt etwa 90 Proz. der angewandten Laccainsäure.

Calainsäure, $C_{18}H_{14}O_{11}$.

Das abgesaugte Bariumsalz wird mit Wasser, dann mit Aceton reichlich gewaschen und im halbfeuchten Zustand mit Aceton übergossen und zum Zwecke feiner Verteilung mit Glasperlen in einer Flasche geschüttelt. Wir vereinigten meist das aus fünf Portionen erhaltene Bariumsalz und verwandten 100 ccm Aceton. Wenn alles sich in feinster Verteilung befindet, kühlt man mit Eis und zersetzt das Salz durch allmähliche Zugabe von ätherischer Salzsäure unter fortgesetztem Schütteln. Das Ende der Reaktion erkennt man am Farbenumschlag der Suspension oder auch durch Prüfung des Filtrates mit Kongopapier. Wenn dies sofort gebläut wird, saugt

Digitized by Google

man ab. Das Filtrat, dessen Farbe ein nicht zu dunkles Braun sein soll, wird im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk unter ständigem Saugen möglichst rasch verdunstet, da die zu lange Berührung mit der stets vorhandenen überschüssigen Salzsäure die Reinheit beeinträchtigt. Die nach dem Trocknen amorph aufgeblähte Masse wird fein zerrieben nochmals einige Stunden — keinesfalls mehrere Tage — über Natronkalk getrocknet, um die noch anhaftende Salzsäure möglichst zu entfernen. Zur Reinigung übergießt man einen Gewichtsteil des Rohprodukts mit $2^1/_2$ Volumteilen absolutem Alkohol und schüttelt, um die zusammenklumpende Masse möglichst rasch zu lösen, mit Glasperlen. Dann verdünnt man mit etwa 250 ccm Äther; dabei scheidet sich ein Teil der Säure unter Trübung der Lösung ölig aus; hiervon dekantiert man durch ein Faltenfilter. Aus dem Filtrat krystallisiert nach Animpfen und Reiben bei mehrtägigem Stehen das Oxydationsprodukt in hübschen Prismen aus. Eventuell setzt man noch Äther zu bis zur schwachen Trübung.

Das zuerst ausgeschiedene Öl wird in mehreren Kubikzentimetern absolutem Alkohol gelöst, wieder mit Äther versetzt, bis sich ein Teil ölig abgeschieden hat und dann in der beschriebenen Weise weiter behandelt.

Wir erhielten auf diese Weise durch geeignete Aufarbeitung des Rückstandes aus 50 g Laccainsäure 12 bis 15 g reine krystallisierte Calainsäure. Diese enthält noch Krystalläther, der zum Teil im Vakuum entweicht, vollständig aber erst bei höherer Temperatur weggeht. Da sich die Substanz dabei zersetzt, ist die Ätherkrystallisation zur Analyse ungeeignet.

Calainsäure krystallisiert aus Äther in kleinen, gelben, prismatischen Krystallen, die beim Verdunsten des Krystalläthers dunkler werden. Sie löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe, die beim Erwärmen nachdunkelt; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und wird beim Erwärmen grün.

Digitized by Google

Die Säure löst sich leicht in Wasser mit der Farbe von Bichromat, die sich auf Zusatz von Säuren aufhellt, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ist so gut wie unlöslich in Benzol, Äther und trocknem Essigäther. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung, indem sie sich aufbläht und verkohlt; dabei erhält man geringe Mengen eines phenolartig riechenden, sauer reagierenden Destillates.

Zur Analyse wurde die aus Äther krystallisierte Säure in der zwei- bis dreifachen Menge heißen Wassers gelöst.[1]) Beim Erkalten krystallisiert sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die nunmehr in Wasser so schwer löslich sind, daß man bequem nachwaschen kann. Die lufttrockne Substanz verliert über Schwefelsäure $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

0,9295 g verloren 0,0925 g. Berechnet 0,0927 H_2O.
0,2048 g, wasserfrei, gaben 0,3984 CO_2 und 0,0544 H_2O.
0,1958 g gaben 0,3806 CO_2 und 0,0600 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_{11}$	Gef.	
C	53,19	53,05	52,99
H	3,47	3,25	3,47

Die Titration mit Cyanin als Indicator stimmte auf drei Carboxylgruppen; die Schärfe der Titration leidet ein wenig durch die intensive Eigenfarbe des Stoffes.

0,2560 g verbrauchten 18,7 ccm $^n/_{10}$-KOH. Berechnet 18,9 ccm.
0,1738 g „ 13,5 ccm $^n/_{10}$-KOH. „ 12,9 ccm.

Salze der Calainsäure.

Ein krystallisiertes *Bariumsalz* wird erhalten, wenn man 1 g Säure in 100 ccm Wasser von 80° löst, etwas Eisessig zusetzt und dann eine Lösung von 1,1 g Bariumacetat zugibt; es scheidet sich beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten Nädelchen ab. Doch ist es zur Analyse nicht sonderlich geeignet, da es sein Krystallwasser erst bei 100° abgibt, wobei schon Zersetzung eintritt.

[1]) In einem Platintiegel, um Aufnahme von Aschenbestandteilen zu vermeiden.

Digitized by Google

Dagegen krystallisiert ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_{11}Ag_2$ krystallwasserfrei. Zur Darstellung desselben löst man 0,5 g Säure in 75 ccm Wasser und gibt zur schwach erwärmten Lösung eine kochende Lösung von 0,5 g Silberacetat in 50 ccm Wasser. Nach längerem Stehen kommt das Salz in kleinen Rhomboedern heraus. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator gewichtskonstant.

0,2898 g gaben 0,3740 CO_2, 0,0498 H_2O u. hinterließen 0,1012 Ag.
0,3098 g „ 0,3972 CO_2, 0,0530 H_2O „ „ 0,1090 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_{11}Ag_2$	Gef.	
C	34,90	35,20	34,97
H	1,78	1,91	1,92
Ag	34,95	34,98	35,18

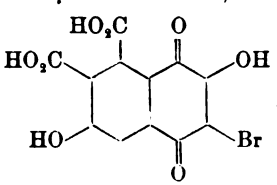
Bromierung der Calainsäure.

5 g aus Äther krystallisierter Säure werden in einer flachen Schale mit 10 ccm Eisessig übergossen und 5 ccm Brom zugefügt; nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch, Bromwasserstoff entweicht in Strömen, und die Säure geht in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen haben sich in der sirupösen Flüssigkeit eine reichliche Menge Krystallnadeln ausgeschieden. Da sie in allen Lösungsmitteln spielend löslich sind und auch beim Abpressen auf Ton bald zerfließen, werden sie nicht isoliert. Man läßt ruhig an der Luft stehen, dann geht das Zwischenprodukt allmählich wieder in Lösung und nach einigen Tagen erstarrt die Flüssigkeit von neuem zu einem Krystallbrei. Man saugt möglichst scharf ab, wäscht mit wenig Eisessig nach und trocknet über Schwefelsäure und Natronkalk. Die Mutterlaugen bilden beim Stehen noch eine zweite, geringere Krystallausscheidung. Das Rohprodukt besteht aus drei verschiedenen Krystallarten, nämlich einer gelben Substanz, dem β-Bromlaccain, und zwei schwach gefärbten Stoffen. Man kann diese auch getrennt isolieren, da sie beim Abdunsten der Eisessiglösung nacheinander auskrystallisieren. Es stellte sich heraus, daß von den zwei schwach farbigen

Digitized by Google

Substanzen die eine ein lockeres Bromwasserstoffadditionsprodukt der zweiten ist und beim Versetzen mit Wasser sich in dieses umwandelt. Man digeriert deshalb das ganze Gemenge zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad mit nicht zu viel Wasser, läßt erkalten, saugt ab und trocknet. Dann digeriert man längere Zeit mit kaltem Aceton. Das gelbe β-Bromlaccain geht in Lösung, die zweite Säure, der wir vorläufig keinen Namen geben wollen, bleibt ungelöst. Man saugt sie ab und wäscht mit Aceton nach, bis das Filtrat nahezu farblos ist. Die Ausbeute an dieser Säure beträgt etwa 2 g; an β-Bromlaccain bekommt man durch Verdunsten der Acetonlösung 2,5—3 g.

β-Bromlaccain,



Zur Reinigung löst man die Substanz in der 30fachen Menge siedendem Wasser, filtriert und säuert reichlich mit Salzsäure an. Beim Erkalten erhält man derbe Krystallaggregate. Zur Analyse bringt man die Säure über Chlorcalcium unter einer Glasglocke zur Gewichtskonstanz. Sie enthält dann noch 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° im absoluten Vakuum im Laufe einer Stunde entweichen. Da aber auf diese Weise keine absolute Gewichtskonstanz zu erreichen ist, — es findet langsam wohl Anhydridbildung statt —, so ist es zuverlässiger, die krystallwasserhaltige Säure zu verbrennen.

0,2045 g gaben 0,2729 CO_2 und 0,0453 H_2O.
0,2593 g „ 0,3460 CO_2 „ 0,0600 H_2O.
0,1986 g „ 0,0963 AgBr.
0,2351 g „ 0,1112 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_5O_8Br + 2H_2O$	Gef.	
C	36,64	36,41	36,39
H	2,30	2,43	2,59
Br	20,35	20,63	20,13

Digitized by Google

Löst man die Säure in wenig Aceton und versetzt mit warmem Petroläther bis zur Trübung, so krystallisiert sie beim Stehen in zu Sternchen vereinigten Nädelchen, welche Krystallaceton enthalten.

β-Bromlaccain löst sich in Wasser mit der Farbe des Bichromats, auf Zusatz von Säuren wird die Farbe heller und die Löslichkeit geringer, in Alkali löst es sich tiefrot wie die in der Carminsäurearbeit beschriebene *Monobrommethyldioxynaphthochinoncarbonsäure.* Mit Eisenchlorid gibt die Säure eine rote Färbung. Wolle wird aus saurem Bade mit rotgelber Farbe angefärbt. In Aceton ist die Substanz leicht löslich, fast unlöslich in Benzol und Gasolin. Sie schmilzt bei 234—235° unter Zersetzung.

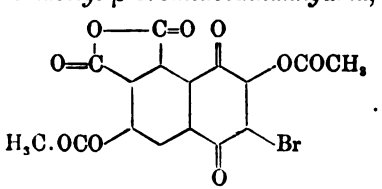
β-Bromlaccain vermag mit vier Äquivalenten einer Base Salze zu bilden. Man erhält das *Kaliumsalz*, wenn man 0,5 g Säure mit 8 ccm Wasser übergießt, einen kleinen Überschuß von konz. Kalilauge und dann Alkohol bis zur Trübung zugibt. Es krystallisiert allmählich aus der Lösung in schönen sechsseitigen Täfelchen aus. Aus wenig Wasser und Alkohol läßt es sich umkrystallisieren. Das Salz enthält Krystallwasser, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis auf ein Molekül entweicht. Die hellroten Krystalle, die starken Oberflächenglanz besitzen, werden dabei tiefbraun.

0,1633 g gaben 0,1085 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{12}HO_6BrK_4 + H_2O$	Gef.
K	29,68	29,79

Reduziert man β-Bromlaccain mit Zinkstaub und Natronlauge, so bekommt man eine gelbe Lösung, die sich bei Berührung mit Luft wieder rot färbt.

Diacetyl-β-bromlaccainanhydrid,



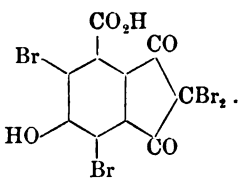
Digitized by Google

2 g β-Bromlaccain, und zwar krystallwasserfreie Substanz, wie man sie aus der Acetonlösung erhält, werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Es geht in Lösung, nach kurzer Zeit krystallisiert die Acetylverbindung aus. Man wäscht sie mit Eisessig und Ligroin und krystallisiert aus Essigsäureanhydrid um. Unlöslich in Wasser und Bicarbonat, durch Natriumcarbonat wird sie langsam verseift.

0,2004 g gaben 0,3325 CO_2 und 0,0331 H_2O.
0,1787 g „ 0,2949 CO_2 „ 0,0279 H_2O.
0,2001 g „ 0,0890 AgBr.
0,2066 g „ 0,0932 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_7O_9Br$	Gef.	
C	45,39	45,34	45,14
H	1,66	1,79	1,75
Br	18,90	18,94	19,24

α-Bromlaccain,



β-Bromlaccain wird in 40 Tln. siedenden Wassers gelöst, dann läßt man unter kräftigem Umschütteln Brom zutropfen. Es erfolgt lebhafte Reaktion; die Farbe wird hellgelb; man gibt dann noch etwas Brom zu und filtriert heiß. Auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure krystallisiert die neue Verbindung in Nädelchen aus. Die Menge derselben entspricht dem Gewicht des Ausgangsmaterials. Man krystallisiert aus Äther-Gasolin um. Sternförmig gruppierte, farblose Nädelchen, die 1 Mol. Krystalläther enthalten, der im Vakuum bei 60° abgegeben wird.

0,2496 g verloren 0,0306 g; berechnet 0,0310 g.
0,2129 g, ätherfrei, gaben 0,1819 CO_2 und 0,0100 H_2O.
0,2445 g gaben 0,2004 CO_2 und 0,0121 H_2O.
0,2103 g „ 0,3030 AgBr.
0,2155 g „ 0,3100 AgBr.

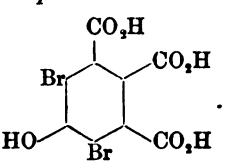
Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_8O_5Br_4$	Gef.	
C	23,00	22,77	23,32
H	0,39	0,59	0,65
Br	61,30	61,22	61,31

α-Bromlaccain ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, mäßig in heißem Benzol, schwer in Chloroform. Es löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Säure verschwindet. Die wäßrige Lösung bläut Kongopapier und scheidet aus Jodkalium Jod aus. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel, ohne zu schmelzen, und verkohlt unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoffsäure.

Mit Sodalösung tritt Geruch nach Bromoform auf, dabei färbt sich die Lösung wie α-Bromcarmin. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht gleichfalls Bromoform, doch ohne Färbung.

Dibromphenoltricarbonsäure,



Glatter als mit Natronlauge allein bildet sich diese Substanz unter der Einwirkung von Hypobromit. Man löst das Indonderivat in verdünnter Natronlauge und läßt langsam 1 Mol. Brom zutropfen. Die Lösung trübt sich unter Abscheidung von Bromoform, schließlich erwärmt man gelinde bis zum Verschwinden des gelben Farbtons, säuert an und äthert aus.

Die Säure krystallisiert aus Äther-Gasolin in würfelähnlichen Krystallen, welche Krystalläther enthalten. Spielend löslich in Wasser, leicht in Äther, unlöslich in Gasolin. Färbt sich über 220° gelb, dann braun und schmilzt bei 257—258° nicht sehr scharf. Dabei kondensiert sich im kalten Teile des Rohres etwas Wasser.

Als Phthalsäurederivat gibt sich die Substanz dadurch zu erkennen, daß sie beim Schmelzen mit Resorcin

Digitized by Google

und Chlorzink einen gelben Farbstoff liefert, der sich in Ammoniak rosa löst. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet, dabei verliert sie einen Teil ihres Krystalläthers, behält aber noch $^3/_4$ Moleküle zurück, die erst im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100° entweichen. Die Analyse der ätherfreien Substanz sei hier mitgeteilt.

0,2307 g gaben 0,2418 CO_2 und 0,0217 H_2O.

	Ber. für $C_9H_4Br_2O_7$	Gef.
C	28,13	28,59
H	1,04	1,05

Die Säure läßt sich, trotzdem sie nur drei Carboxylgruppen hat, mit Phenolphthalein als Indicator vierbasisch titrieren. Das ist nicht auffallend, da durch den Eintritt der Bromatome die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls sehr verstärkt werden. Auch Dibrom-p-kresol läßt sich, wie ein Versuch ergab, glatt einbasisch titrieren.

0,1278 g verbrauchten 13,4 ccm $^n/_{10}$-KOH. Ber. für 4 Äquivalente 13,3 ccm.

Oxydation von β-Bromlaccain:

Oxytricarboxyphenylglyoxylsäure, $HO.C_6H.(CO_2H)_3.CO.CO_2H$.

Als geeignetes Oxydationsmittel, welches gestattet, β-Bromlaccain abzubauen, ohne das Molekül ganz zu zerstören, erwies sich Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung.

2 g β-Bromlaccain werden mit 15 ccm Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt, dazu gibt man 4 ccm Perhydrol „Merck“ sowie ein Körnchen Ferrosulfat. Unter Sauerstoffentwicklung verblaßt die Farbe zu einem schwachen Gelb. Zur Vervollständigung der Oxydation gibt man nach Verlauf einer Stunde noch 2 ccm Hydroperoxyd zu und erwärmt, bis keine weitere Farbänderung erfolgt. Eine Probe darf mit Alkali nicht mehr den roten Ton des Ausgangsmaterials geben. Man destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum großenteils ab, fügt nochmal

Digitized by Google

Eisessig zu und destilliert wiederum. Wenn auf diese Weise das in der Lösung befindliche Wasser großenteils entfernt ist, beginnt die Krystallisation. Man verdünnt den sirupösen Rückstand mit etwas Eisessig und läßt im Exsiccator einige Zeit stehen.

Die Krystalle werden abgesaugt und mit Eisessig und Äther gewaschen. In diesen Lösungsmitteln sind sie unlöslich, gehen dagegen mit Wasser oder wasserhaltiger Essigsäure leicht in Lösung.

Die Ausbeute beträgt 0,3—0,4 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus Aceton-Chloroform um. Flache Tafeln, die bei 229,5—230° unter Anhydridbildung schmelzen. Die Lösung in Wasser ist farblos und wird auf Zusatz von Alkali gelb.[1]) Die Säure gibt eine intensiv braunrote Eisenchloridreaktion.

0,1703 g (exsiccatortrocken) gaben 0,2764 CO_2 und 0,0341 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_6O_{10}$	Gef.
C	44,29	44,26
H	2,03	2,24

Die Titration stimmt auf eine vierbasische Säure.

0,1133 g verbrauchten 15,25 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge. Ber. 15,2 ccm.

Die Säure erweist sich als α-Ketosäure, denn sie entwickelt mit konz. Schwefelsäure lebhaft Kohlenoxyd. Man erwärmt zu diesem Zwecke mit dem 10fachen Volum auf 130—140°, gießt nach beendeter Gasentwicklung auf Eis, und schüttelt wiederholt mit Äther aus und krystallisiert die *Phenoltetracarbonsäure* $HO.C_6H(CO_2H)_4$ aus Aceton-Chloroform um. Quadratische Kryställchen, die bei 212—214° unter Anhydridbildung schmelzen, in Wasser leicht löslich sind und mit Eisenchlorid dieselbe Färbung geben wie die Ketosäure.

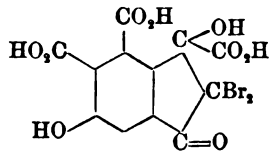
0,1376 g gaben 0,2242 CO_2 und 0,0300 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_9$	Gef.
C	44,42	44,42
H	2,24	2,42

[1]) Wie die Kresotinglyoxyldicarbonsäure, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1624 (1909).

Digitized by Google

Nebenprodukt der Oxydation,



Die Mutterlaugen der Oxytricarboxyphenylglyoxylsäure werden eingeengt, mit dem doppelten Volum Chloroform und mit viel Gasolin versetzt. Dabei scheidet sich ein Öl ab. Man dunstet das Gemenge langsam unter Reiben ab, gibt nochmals Gasolin zu und wiederholt das Verfahren, bis das Öl völlig zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist. Dann löst man die feste Substanz in Äther, wobei etwas Ketosäure zurückbleibt, und gibt Chloroform und zuletzt Gasolin zu bis zur Trübung. Im Laufe mehrerer Tage scheidet sich die Säure an den Wänden in schönen einheitlichen Krystallen ab. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 188—190°. Sie enthält locker gebundenes Brom, die alkalische und wieder angesäuerte Lösung gibt Fällung von Bromsilber. Zur Analyse wird bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0,2492 g gaben 0,2923 CO_2 und 0,0344 H_2O.
0,2040 g „ 0,2394 CO_2 „ 0,0288 H_2O.
0,2099 g „ 0,1764 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_6O_9Br_2$	Gef.	
C	31,72	31,99	32,01
H	1,36	1,54	1,57
Br	35,23	35,60	

Nebenprodukt bei der Darstellung des β-Bromlaccains,
$C_{12}H_{10}Br_2O_6$.

Die Säure, welche bei der Darstellung des β-Bromlaccains in kaltem Aceton ungelöst bleibt, wird zur Reinigung in heißem, mit 20 Proz. Wasser versetztem Aceton gelöst. Sie krystallisiert, wenn man mit Wasser versetzt und erkalten läßt, in derben, licht braungelblichen Krystallen. Fast unlöslich in Wasser und trocknem Aceton, löslich in wasserhaltigem Aceton. Löst sich in

Digitized by Google

Alkali mit schwefelgelber Farbe, in Schwefelsäure braungelb. Die schwefelsaure Lösung entwickelt in der Wärme Kohlenoxyd, wobei die Farbe verschwindet. Die Säure gibt eine schmutzig rotviolette Färbung mit Eisenchlorid, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein in Sternchen krystallisierendes Phenylhydrazon und mit Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon. Sie sintert bei 201° und schmilzt bei 208—209°.

0,2318 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,3011 CO_2 und 0,0570 H_2O.
0,2260 g gaben 0,2922 CO_2 und 0,0564 H_2O.
0,2230 g gaben 0,2074 AgBr.
0,2248 g „ 0,2070 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{10}Br_2O_6$	Gef.	
C	35,12	35,43	35,26
H	2,48	2,75	2,79
Br	39,01	39,58	39,23

Methylester. Kocht man die Säure mit methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure, so bleibt beim Verdunsten ein krystallinischer Rückstand, der mit Essigäther verrieben und abgesaugt wird.

Man löst in siedendem Eisessig und setzt Essigester zu; beim Erkalten erhält man farblose Nadeln, die sich an feuchter Luft oder beim Digerieren mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff gelb färben. Die Substanz ist, wie die Analyse zeigt, ein lockeres Bromwasserstoffadditionsprodukt (Oxoniumsalz) des Monomethylesters. Sie schmilzt bei 133—134° unter Grünfärbung, zersetzt sich aber schon bei 130° teilweise.

0,1935 g gaben 0,2194 CO_2 und 0,0508 H_2O.
0,1697 g „ 0,1907 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{13}Br_3O_6$ + HBr	Gef.
C	30,89	30,92
H	2,60	2,93
Br	47,51	47,82

Abspaltung von Kohlenoxyd.

Die Säure $C_{12}H_{10}Br_2O_6$ ist eine α-Ketosäure, denn sie spaltet mit konz. Schwefelsäure schon bei 80—90°

Digitized by Google

Kohlenoxyd ab und geht dabei in eine Säure $C_{11}H_{10}Br_2O_5$ über. Dieselbe Säure entsteht auch durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur, wobei man eine Spur Mangansalz als Katalysator zusetzt.

Die neue Säure ist in allen Solvenzien außerordentlich schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 245 bis 246°. Mit Eisenchlorid gibt sie intensive Violettfärbung; sie läßt sich mit Phenolphthalein als Indicator einbasisch titrieren.

0,1712 g gaben 0,2184 CO_2 und 0,0498 H_2O.
0,2276 g „ 0,2924 CO_2 „ 0,0662 H_2O.
0,2139 g „ 0,2097 AgBr.
0,2022 g „ 0,1995 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_5Br_2$	Gef.	
C	34,56	34,79	34,96
H	2,63	3,25	3,25
Br	41,86	41,72	41,99

Der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München, welche Mittel zur Ausführung der vorliegenden Untersuchungen aus der Koenigs-Stiftung vom Adolf v. Baeyer-Jubiläum bewilligte, sprechen wir an dieser Stelle unseren Dank aus. Desgleichen der Direktion der Farbenfabriken vorm. F. Bayer in Elberfeld, welche die Arbeit durch Herstellung einiger, eine größere Apparatur erfordernde Präparate in entgegenkommender Weise unterstützt hat.

Digitized by Google

V. Über intramolekulare Umlagerungen;

von *Otto Dimroth.*

[6. Abhandlung. Der Einfluß des Lösungsmittels auf Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit.]

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung und Ergänzung meiner früheren Mitteilung.[1]) Diese enthielt die experimentelle Begründung des Satzes, daß die *Gleichgewichtsverschiebung*, welche ein chemisches System unter dem Einfluß des *Mediums* erleidet, nicht, wie man früher glaubte, aus irgend einer physikalischen Konstante des Lösungsmittels — z. B. der Dielektrizitätskonstante — ableitbar ist, sondern in zahlenmäßiger Beziehung zu der *Löslichkeit* der reagierenden Moleküle steht. Die Löslichkeit eines Stoffes aber kann nicht einseitig von irgend einer physikalischen Konstante des Lösungsmittels allein abhängen, sondern beruht auf einer *Wechselwirkung* zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel.

Um die Beziehung zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit experimentell festzustellen, wurde ein möglichst einfacher chemischer Vorgang, also eine *monomolekulare Reaktion* studiert.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Löslichkeit wird dann durch die Gleichung ausgedrückt:

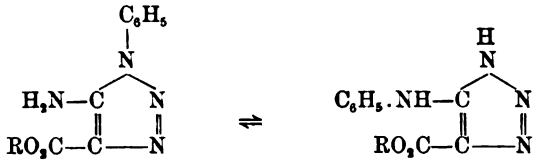
$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G,$$

wobei C_A und C_B die Konzentrationen im Gleichgewicht, L_A und L_B die Löslichkeiten der Stoffe A und B ausdrücken, während G eine Konstante bedeutet, die von der Natur des Lösungsmittels nicht beeinflußt wird.

Ich wählte damals zur Untersuchung die intramolekulare Umlagerung des *Methyl-* und *Äthylesters* der *1-Phenyl-5-amino-triazol-4-carbonsäure,*

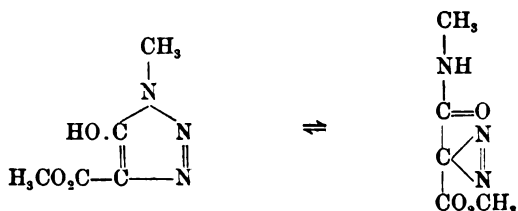
[1]) Diese Annalen **377**, 127 (1910).

Digitized by Google



und es ergab sich in beiden Fällen gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Da es wünschenswert schien, die Gültigkeit derselben noch an einigen weiteren Beispielen zu zeigen, haben wir zunächst die Isomerisation eines anderen Paares von Strukturisomeren, die sich glatt ineinander umlagern, untersucht, nämlich des schon früher beschriebenen *1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylesters* I und des *Diazomalonester-methylamids* II[1]):



I = saure Form = *s* II = Neutralform = *n*

In einer Reihe von Lösungsmitteln wurde die Lage des Gleichgewichtes und die Löslichkeiten bestimmt. Das Gleichgewicht wird durch die Natur des Lösungsmittels sehr stark verschoben und so eignet sich dieser Fall recht gut zur Demonstration der Beziehungen zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die erhaltenen Resultate. Es mag hier auf den im experimentellen Teil näher erörterten Umstand hingewiesen werden, daß aus praktischen Gründen die bei höherer Temperatur beobachteten Gleichgewichtskonstanten auf 18° herunter

[1]) O. Dimroth und F. Hess, diese Annalen **364**, 222 (1909). Bei der Isomerie *Phenyloxytriazolcarbonsäureester* ⇌ *Diazomalonesteranilid* liegt, wie früher mitgeteilt wurde, das Gleichgewicht zu sehr auf der Seite der Neutralform, so daß sie sich zu dem gewünschten Zwecke nicht gut eignet.

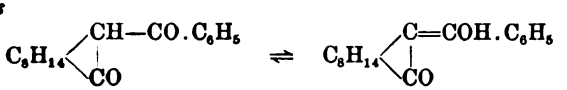
Digitized by Google

extrapoliert werden mußten, was notwendigerweise gewisse Fehler bedingt; und daß eine weitere Ungenauigkeit durch die enorm große Löslichkeit der Neutralform hereingebracht wird. Die Abweichungen der Konstanten *G* sind nicht größer als es nach diesen nicht zu vermeidenden Schwierigkeiten erwartet werden mußte.

Methyloxytriazolcarbonsäureester ⇌ *Diazomalonestermethylamid. Temp. 18°.*

Lösungsmittel	$\frac{C_n}{C_s}$	$\frac{L_n}{L_s}$	$G = \frac{C_n}{C_s} \cdot \frac{L_s}{L_n}$
Methylalkohol . .	$\frac{76,6}{23,4} = 3,27$	$\frac{49,6}{7,88} = 6,29$	0,52
Benzylalkohol . .	$\frac{89,6}{10,4} = 8,62$	$\frac{50,64}{3,28} = 13,28$	0,65
Aceton	$\frac{93,4}{6,6} = 14,15$	$\frac{45,7}{2,195} = 20,82$	0,68
Essigsäureäthylester	$\frac{98,1}{1,9} = 51,63$	$\frac{26,23}{0,31} = 84,61$	0,61
Äthylnitrat . . .	$\frac{98,9}{1,1} = 89,91$	$\frac{33,24}{0,194} = 171,3$	0,53
Nitrobenzol . . .	$\frac{99}{1} = 99$	$\frac{35,8}{0,227} = 157,7$	0,63

Nun stehen heute im Vordergrund des Interesses die Gleichgewichte von *Desmotropen* und es war deshalb erwünscht, auch einen Fall von *Keto-Enol-Desmotropie* zu untersuchen. Wir wählten zu diesem Zwecke die von Forster[1]) beschriebene *Keto-* und Enolform des *Benzoylcamphers*



und zwar deshalb, weil diese beiden Isomeren leicht rein und krystallisiert darzustellen sind und sich nicht allzu schnell ineinander umlagern[2]); insbesondere aber,

[1]) Journ. chem. Soc. **79**, 987 (1901); **81**, 160 (1902); **83**, 98 (1903).

[2]) Was natürlich sehr wichtig ist, wenn man Löslichkeitsbestimmungen der Isomeren auszuführen wünscht.

Digitized by Google

weil sie optisch aktiv sind und, wie schon Forster gezeigt hat, auf polarimetrischem Wege Gleichgewichtsbestimmungen ausgeführt werden können. Während diese Untersuchung eben begonnen wurde, fand K. H. Meyer[1]) die so überraschend einfache und schöne Methode, Enole neben Ketoformen durch Titration mit Brom quantitativ zu bestimmen und wir haben nicht gezögert, von dieser weit bequemeren Bestimmungsart Gebrauch zu machen.

Die Resultate der Gleichgewichts- und Löslichkeitsbestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Enol $\rightleftharpoons$ *Keto des Benzoylcamphers bei* 0^0.

Lösungsmittel	$\frac{C_e}{C_k}$	$\frac{L_e}{L_k}$	$G = \frac{C_e}{C_k} \cdot \frac{L_k}{L_e}$
Äther	$\frac{87,2}{12,8} = 6,81$	$\frac{12,86}{2,012} = 6,39$	1,06
Essigsäureäthylester	$\frac{66,5}{33,5} = 1,98$	$\frac{12,79}{7,05} = 1,81$	1,09
Äthylalkohol . . .	$\frac{62,6}{37,4} = 1,67$	$\frac{2,06}{1,31} = 1,57$	1,06
Methylalkohol . .	$\frac{46,5}{53,5} = 0,869$	$\frac{1,49}{1,99} = 0,748$	1,15
Aceton	$\frac{46,0}{54,0} = 0,852$	$\frac{11,69}{14,53} = 0,80$	1,06

Die Differenzen in den Werten von G sind nicht größer als es die Versuchsfehler[2]) erwarten lassen. Damit ist die Gültigkeit des Löslichkeit-Gleichgewichtsgesetzes auch für die Keto-Enol-Desmotropie exakt nachgewiesen und es würde keine Bedeutung haben, diese Untersuchung durch andere Beispiele in die Breite zu ziehen. Insbesondere, da ja inzwischen K. H. Meyer schon eine recht interessante Anwendung dieses Gesetzes gemacht hat, indem er beim Acetessigester umgekehrt von den Gleichgewichten Schlüsse auf die Löslichkeiten der Enol-

[1]) Diese Annalen **380**, 227 (1911). Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

[2]) Die in diesem Falle hauptsächlich in den Löslichkeitsbestimmungen liegen.

Digitized by Google

und Ketoform dieses Esters zog und dadurch zur Isolierung dieses Isomeren geführt wurde.[1])

Bei der großen Bedeutung, welche die *Löslichkeit* für Fragen des chemischen Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit nunmehr erlangt hat, gewinnt das Problem, *Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution* organischer Stoffe zu ermitteln, sehr an Bedeutung.

Daß solche Beziehungen bestehen, kann ja nicht zweifelhaft sein und ergibt sich unmittelbar aus der Praxis des Laboratoriums; denn wer oft organische Stoffe umzukrystallisieren hat, greift, wenn er einigermaßen die Konstitution derselben kennt, ohne weiteres zum richtigen Lösungsmittel. Aber an systematischen Forschungen fehlt es durchaus und in der Formulierung allgemeiner Regeln ist man kaum über den alten, sehr unpräzisen Satz hinausgekommen: similia similibus solvuntur.

Es scheint mir nun, als ob sich aus einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von K. H. Meyer[2]) eine nicht uninteressante Schlußfolgerung ziehen läßt, welche dieses Problem berührt.

K. H. Meyer untersuchte den Einfluß der Konstitution, d. h. also den Einfluß substituierender Gruppen R_1, R_2 und R_3 auf die Lage des Gleichgewichtes zwischen Ketonen $R_1.CO.CH<^{R_2}_{R_3}$ und den zugehörigen Enolen.

Es ist einleuchtend, daß man, um einen solchen Vergleich durchzuführen, eigentlich das Gleichgewicht der Desmotropen im Dampfzustande untersuchen müßte, da ja in Lösung die Lage des Gleichgewichtes durch die Löslichkeiten der verschiedenen Enole und Ketone mitbestimmt wird, über die man von vornherein nichts aussagen kann. Experimentell ist aber eine Untersuchung des Gleichgewichts im Dampf nicht durchführbar, da wir keine Methode besitzen. K. H. Meyer bestimmte deshalb

[1]) Diese Annalen **380**, 229 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2843 (1912).

Digitized by Google

die Gleichgewichtskonstanten mehrerer Desmotropen — Acetessigester, Benzoylessigester, Acetylaceton — in einer Reihe von Solvenzien und verglich die Resultate miteinander. Dabei kam er zu einem bemerkenswerten Resultat, das ich in der folgenden Tabelle darstellen will, die nichts anderes ist als eine Umformung und Abkürzung der von K. H. Meyer mitgeteilten Zusammenstellung.

Bezeichnet man das Verhältnis $\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}}$ im Gleichgewicht von Acetessigester in irgend einem Lösungsmittel I mit a, in einem anderen Lösungsmittel II mit $n\,a$, in einem dritten mit $m\,a$, und ferner dieses Verhältnis bei dem Benzoylessigester im Lösungsmittel I mit b, bei dem Acetylaceton mit c, so ergab sich aus den Versuchen, daß $\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}}$ für Benzoylessigester im Solvens II $= n \cdot b$, im Solvens III $= m \cdot b$ war usf.

	$\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}}$ von		
Lösungsmittel	Acetessigester	Benzoylessigester	Acetylaceton
I	a	b	c
II	$n \cdot a$	$n \cdot b$	$n \cdot c$
III	$m \cdot a$	$m \cdot b$	$m \cdot c$

Ich möchte gleich dazu bemerken, daß diese Beziehung keineswegs quantitativ genau stimmte, daß sie aber die vorliegenden Verhältnisse der Größenordnung nach richtig wiedergibt.

Das besagt also: Bestimmt man die Gleichgewichtskonstante beliebiger Keto-Enole mit variierenden Gruppen R_1, R_2, R_3 in zwei verschiedenen Lösungsmitteln I und II, so ergibt sich eine einfache Proportionalität:

$$\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}} \text{ in II} = n \cdot \frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}} \text{ in I}$$

n ist dabei abhängig vom Lösungsmittel, aber unabhängig von den Gruppen R_1, R_2 und R_3.[1])

[1]) Durch Zufall haben wir zu der Gleichgewichtsbestimmung beim Benzoylcampher meist andere Lösungsmittel benützt als K. H. Meyer. Nur Methyl- und Äthylalkohol sind beiden Unter-

Digitized by Google

Praktisch ergibt sich daraus der Schluß, von dem dann K. H. Meyer auch Gebrauch machte, daß es sehr wohl möglich ist, aus Gleichgewichtsbestimmungen in Lösung etwas über den Einfluß der Konstitution auf das Gleichgewicht auszusagen, da man ja nun von einem Lösungsmittel auf das andere umrechnen kann.

Eine andere Frage ist, wie dieses merkwürdige, empirisch gefundene Resultat zu verstehen ist. Da

$$\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keto}} = \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}} \cdot G,$$

so folgt, da G für beliebige Lösungsmittel dieselbe Größe hat, daß

$$\frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}} \text{ in II} = n \cdot \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}} \text{ in I},$$

wobei natürlich wieder n für beliebige Keto-Enole den gleichen Wert behält.

Der Sinn dieser Beziehung wird klar, wenn man berücksichtigt, daß bei solchen Isomeren, die einander im chemischen Verhalten sehr nahe stehen, häufig das Verhältnis ihrer Löslichkeiten vom Lösungsmittel nahezu unabhängig ist.[1]) So ist beispielsweise p-Nitranilin in allen Lösungsmitteln etwa 1,3 mal schwerer löslich als m-Nitranilin.

Bei Isomeren aber von so ausgeprägt verschiedenem chemischen Charakter, wie es die Enole und Ketone sind, spielt das Lösungsmittel keine so indifferente Rolle, da variiert vielmehr das Verhältnis $\frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}}$ stark mit dem Lösungsmittel[2]), was jedenfalls bedingt

suchungsreihen gemeinsam. Meyer fand bei seinen Desmotropen $\frac{C_{Enol}}{C_{Keto}}$ in Äthylalkohol $= 2 \cdot \frac{C_{Enol}}{C_{Keto}}$ in Methylalkohol. Wir fanden für Benzoylcampher (vgl. die Tabelle) fast denselben Wert, nämlich 1,92. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, da die substituierenden Gruppen sehr verschieden sind.

[1]) Carnelley und Thomson, Journ. chem. Soc. **53**, 782 (1888).

[2]) Vergleiche die Tabelle vom Enol- und Ketobenzoylcampher.

Digitized by Google

ist durch die verschiedene „Affinität", welche die Enol- und Ketogruppe zu den einzelnen Lösungsmitteln haben.

Wenn nun dieser Quotient zwar für jedes Lösungsmittel einen anderen Wert annimmt, aber unabhängig davon ist, ob man die Enol- und Ketoform des Acetessigesters oder Benzoylessigesters usw. nimmt, so läßt sich das, wie mir scheint, nur in der Weise deuten, daß die Löslichkeit eine *konstitutive Eigenschaft* in dem Sinne ist, daß sich die Löslichkeit einer organischen Substanz in *Faktoren* zerlegen läßt, von denen jeder einer Atomgruppe zukommt, aus denen sich das Molekül zusammensetzt.

Es bedarf natürlich einer eingehenden experimentellen Untersuchung, ob dieser Schluß auch richtig ist und dabei ist gewiß nichts anderes zu erwarten als ein *Annäherungsgesetz.*[1]) Aber dies würde ja schon einen großen Fortschritt bedeuten und das Problem der Beziehung zwischen Löslichkeit und Konstitution gewinnt sicherlich sehr an Interesse, wenn von vornherein Anhaltspunkte vorliegen, welcher Art *im wesentlichen* diese Beziehungen sein werden.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen vorausgesetzt, sei darauf hingewiesen, daß die physikalischen Konstanten organischer Stoffe, soweit sie konstitutiven Charakter aufweisen, ganz anderen Gesetzen gehorchen. Molekularvolum, Molekularrefraktion usw. setzen sich *additiv* zusammen aus einzelnen Gliedern, welche den verschiedenen Gruppen des Moleküls zukommen. Wenn die Löslichkeit das *Produkt* solcher Einzelglieder ist, so erinnert dies mehr an chemische Verwandtschaften, etwa an v. Baeyers Potenzengesetz[2]), welches besagt, daß die Basizität substituierter Triphenylcarbinole als Produkt der Wirkung positiverender Atomgruppen erscheint. Die Entscheidung der Frage, ob man *Lösung* zu den physikalischen oder chemischen Vorgängen zählen soll,

[1]) Schon deshalb, weil die Temperatur, bei welcher man die Löslichkeiten vergleicht, eine nicht unerhebliche Rolle spielen wird.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902).

Digitized by Google

wird doch schließlich nur in der Weise möglich sein, daß man die zugrunde liegenden Gesetze kennen lernt und das sind eben die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution.

Über den Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit.

Während die Beziehungen zwischen *Gleichgewicht* und *Löslichkeit* sowohl theoretisch wie experimentell als einwandfrei klargestellt gelten können, ist die Sachlage schwieriger, wenn es sich darum handelt, die Abhängigkeit der *Reaktionsgeschwindigkeit* von der Löslichkeit zu ermitteln. Daß eine solche Abhängigkeit notwendig existieren muß, kann nicht zweifelhaft sein, da ja die Gleichgewichtskonstante nichts ist als der Quotient zweier Reaktionsgeschwindigkeiten. Über die Art der Abhängigkeit aber existieren, wie in der vorigen Abhandlung dargelegt wurde, zweierlei Meinungen. Die eine geht dahin, daß die Geschwindigkeitskonstanten *proportional der Löslichkeit der entstehenden Stoffe* seien, die andere nimmt an, sie seien *umgekehrt proportional der Löslichkeit der verschwindenden Stoffe.* Da beide Ansichten vom Standpunkt der Theorie aus möglich sind, muß wohl das Experiment die Entscheidung geben.

Aber die experimentellen Schwierigkeiten sind sehr groß, insbesondere wegen der sich häufig geltend machenden *katalytischen Einflüsse.* Bei der Umlagerung von *Desmotropen* spielt die *Katalyse* bekanntlich eine besonders große Rolle.

Aus diesem Grunde haben wir auch Versuche, den Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzoylcamphers klarzustellen, aufgegeben. Wohl erhielten wir bei einzelnen Messungen recht gute Konstante, aber dieselben sind nicht exakt reproduzierbar. Ein zweiter, unter scheinbar genau denselben Bedingungen ausgeführter Versuch gab zuweilen einen Wert, der um 100 Proz. und mehr abwich. Spuren un-

Digitized by Google

bekannter Fremdstoffe beschleunigen gerade die Umlagerungen von Desmotropen im höchsten Maße.

Solche Versuche sind dann aber, wie ich glaube, *vollkommen ungeeignet*, um über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit Klarheit zu bekommen. Über die Umlagerungsgeschwindigkeiten derartiger katalytisch beeinflußbarer Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln ist mehrfach gearbeitet worden[1]) und man hat reichliches Zahlenmaterial gesammelt.

Aber mit diesem Zahlenmaterial ist nichts anzufangen, da man es nicht zu deuten vermag. Es ist ja vollständig unklar, ob etwa die Reaktion in einem zweiten Lösungsmittel schneller geht, weil das Lösungsmittel auf den sich umlagernden Stoff einwirkt oder aber weil es die Wirksamkeit des *Katalysators* verändert. Denn daß ein und der derselbe Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschieden große Wirkung ausüben kann, ist zweifellos.[2])

Es bleiben also, um den Entscheid zu treffen, welchen Einfluß die Löslichkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, nur solche Reaktionen übrig, die katalytisch — durch Säuren oder Basen — nicht nennenswert beeinflußt werden. Zugleich wird man gut tun, nicht komplexe Reaktionen in den Bereich der Unter-

---

[1]) Z. B. Th. S. Patterson, Journ. chem. Soc. **101**, 26, 2100 (1912). Patterson sagt, daß eine gewisse Schwierigkeit bestände, Reaktionsgeschwindigkeiten mit Löslichkeiten zu vergleichen, da ein und derselbe Stoff je nach seinem Aggregatzustand im demselben Lösungsmittel verschiedene Löslichkeiten haben könne. Dazu möchte ich bemerken, daß eine solche Schwierigkeit nicht besteht, da man zu den Bestimmungen der Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien natürlich stets denselben Bodenkörper verwenden wird und folglich stets vergleichbare Zahlen bekommen muß. Würde man eine polymorphe Form anwenden — natürlich bei allen Löslichkeitsbestimmungen dieselbe —, so ist das ohne Belang, da ja bekanntlich das Verhältnis der Löslichkeiten polymorpher Formen vom Lösungsmittel unabhängig ist.

[2]) Tubandt, diese Annalen **354**, 259 (1907); **377**, 284 (1910).

Digitized by Google

suchung zu ziehen[1]), sondern möglichst einfache Beispiele zu wählen.

Eine derartige Reaktion ist in meiner früheren Arbeit studiert worden, nämlich die Umlagerung des *Phenyloxytriazolcarbonsäureesters* in das isomere *Diazomalonesteranilid.*

Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung durch Lösungsmittel sehr stark beeinflußt wird und daß sie *im wesentlichen umgekehrt proportional* ist der Löslichkeit des sich umlagernden Stoffes in dem betreffenden Medium. Diese Untersuchung haben wir nun ergänzt durch Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit des *Methyloxytriazolcarbonsäuremethylesters* in das *Diazomalonmethylamid*, die gleichfalls von Katalysatorwirkungen ganz unabhängig ist. Das Ergebnis dieser Versuche findet sich in folgender Tabelle:

Umlagerungsgeschwindigkeit des Methyloxytriazolcarbonsäureesters.

Lösungsmittel	DC	k_1 (50°)	Löslichkeit		$k_1 \times$ Lösl. s	$k_1 \times$ Lösl. s des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters (10°)
			s bei 50°	n bei 10°		
Methylalkohol	35,4	0,000120	23,19	49,6	0,00278	0,116
Benzylalkohol	16,3	0,000278	11,12	50,64	0,00309	0,099
Aceton . . .	20,7	0,00136	5,374	45,70	0,00731	0,298
Essigester . .	6,1	0,00646	0,9193	26,23	0,00614	0,320
Nitrobensol .	34	0,00736	0,8131	35,8	0,00598	0,299
Äthylnitrat .	19,6	0,00897	0,577	33,24	0,00518	0,176

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des *Methyloxytriazolcarbonsäureesters*, welche etwa 50 mal kleiner ist als diejenige des *Phenyloxytriazolcarbonsäureesters* und deshalb bei höherer Temperatur, 50°, gemessen wurde, dieselbe Regelmäßigkeit ergibt. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist um so

[1]) Wie z. B. Bugarszky, Zeitschr. phys. Chem. 71, 705 (1910).

Digitized by Google

kleiner, je größer die Löslichkeit des Esters (*s*) in dem betreffenden Medium ist, steht aber offenbar in gar keiner Beziehung zur Löslichkeit[1]) der durch die Umlagerung gebildeten Neutralform (*n*).

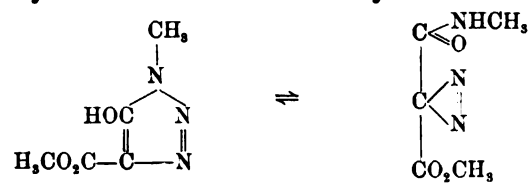
Die Geschwindigkeit ist, wie aus einer gewissen Inkonstanz des Produktes $k_1 \times$ Löslichkeit der sauren Form hervorgeht, nicht *genau* umgekehrt proportional der Löslichkeit. Die Löslichkeit ist also derjenige Faktor, der *im wesentlichen* die Geschwindigkeit bedingt. *Daneben* machen sich auch noch andere Einflüsse in untergeordneter Weise geltend.

Bemerkenswert ist, daß auch in dieser Abweichung Methyl- und Phenyloxytriazolcarbonsäureester übereinstimmen. Um dies ersichtlich zu machen, sind in der letzten Kolumne die Zahlen der Phenylverbindung nochmals angeschrieben worden. In den nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ist das Produkt $k \times$ Löslichkeit in beiden Fällen größer als bei den Alkoholen. Wie schon früher auseinandergesetzt wurde[2]), ist diese spezifische Wirkung, welche die Natur der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, vermutlich als katalytischer Einfluß des Lösungsmittels aufzufassen.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von *F. A. Mason.*)

I. Gleichgewicht zwischen Methyl-5-oxytriazolcarbonsäuremethylester und Diazomalonmethylamidosäureester.



Die beiden Ester wurden nach der früher gegebenen

[1]) Diese Löslichkeit konnte bei 50° nicht gemessen werden, es sind deshalb die Werte der Löslichkeit bei 10° angegeben.

[2]) Diese Annalen 377, 143 (1910).

Digitized by Google

Vorschrift[1]) mit kleinen Modifikationen[2]), welche die Ausbeute verbesserten, hergestellt. Der Methyloxytriazolcarbonsäureester ist, wie zu erwarten, eine etwas schwächere Säure wie das Phenylderivat.

Die Dissoziationskonstante wurde nach der sehr bequemen Indicatorenmethode[3]) bestimmt, es ergab sich als Mittel von drei Versuchen $K = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$.

Die Säure ist immerhin noch stark genug, um mit Kaliumjodid und Kaliumjodat exakt titriert zu werden. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist in wäßriger oder verdünnt alkoholischer Lösung 0,2 Proz., in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln ein wenig geringer.

Zur Ausführung der Gleichgewichtsbestimmung wurden 0,2—0,5 g Substanz mit 10—20 ccm der sorgfältig gereinigten Lösungsmittel in Röhren eingeschmolzen im Thermostaten bis zur Einstellung des Gleichgewichts erhitzt. Daß das Gleichgewicht tatsächlich erreicht war, wurde in jedem Falle kontrolliert, indem man in Parallelversuchen von der Neutralform und von der sauern Form ausging. Die Zeitdauer ist bei einer Temperatur von 50° schon recht erheblich, sie betrug in Methylalkohol beispielsweise 30—40 Tage. Es war deshalb nicht angängig, mit der Temperatur weiter herunterzugehen. Da anderseits Löslichkeitsbestimmungen der Neutralform praktisch nicht über 18° ausführbar waren, wurde das Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dann graphisch auf 18° extrapoliert. Dadurch entstehen natürlich gewisse Fehler, die sich dann in der nicht vollkommenen Konstanz der Werte von G äußern.

Bei einzelnen Gleichgewichtsversuchen, die sehr lange Zeit beanspruchten, wurde die Umlagerung in geringem Maße durch Nebenreaktionen gestört. Es bildeten

[1]) Diese Annalen **364**, 222 (1908).

[2]) F. Mason, Dissertation, München 1912.

[3]) Friedenthal, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 114 (1904); Salm, Zeitschr. phys. Chem. **57**, 471 (1907).

Digitized by Google

sich kleine Mengen unbekannter Stoffe schwach saurer Natur. Doch machte sich das stets bemerkbar, da schwache Säuren aus Jodid-Jodatgemisch Jod nur langsam in Freiheit setzen. Wenn man dann mit Thiosulfat titrierte, erfolgte Nachfärbung. Solche Versuche wurden verworfen.

Einfluß der Konzentration auf das Gleichgewicht.

Das Massenwirkungsgesetz verlangt, daß bei Reaktionen, welche nicht mit einer Änderung der Molekülzahl verbunden sind, das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig ist. Es ist dies ein Grenzgesetz, das nur für verdünnte Lösungen streng gültig ist. Im allgemeinen darf man erwarten, daß bei Konzentrationen, die nicht größer sind als etwa $^1/_{10}$ normal, keine wesentlichen Abweichungen mehr eintreten. Nun hat kürzlich Hantzsch[1]) aus verschiedenen Beobachtungen von Absorptionsspektren, welche Beers Gesetz nicht folgten, geglaubt, den Schluß ziehen zu müssen, daß sich das Gleichgewicht isomerer Stoffe sogar noch bei extrem starken Verdünnungen verschiebe. K. H. Meyer hat festgestellt[2]), daß das Gleichgewicht des Acetessigesters sich bei Verdünnungen von $V = 5$ bis $V = 10$ nicht unerheblich zugunsten der Enolform verschiebt. Dies hat uns veranlaßt, den Einfluß der Konzentration auf das Gleichgewicht des *Methyloxytriazolcarbonsäureesters* zu untersuchen.[3])

Es ergab sich, daß in Methylalkohol schon in Lösungen, welche schwächer sind als 10prozentig (V ungefähr $= 1{,}5$) und in Nitrobenzol in Lösungen, welche weniger als 5 Proz. Substanz enthalten ($V = 3$), eine nennenswerte Verschiebung des Gleichgewichts nicht

[1]) Diese Annalen **384**, 135 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

[3]) Beim *Phenyloxytriazolcarbonsäureester* hatte der eine von uns gefunden, daß das Gleichgewicht in normaler und 0,2-normaler Lösung denselben Wert besitzt; diese Annalen **335**, 38 (1904).

Digitized by Google

mehr erfolgt. Da bei allen Gleichgewichtsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln stets noch geringere Konzentrationen angewandt wurden, so sind dadurch sicher keine Fehler veranlaßt.

Wenn übrigens in anderen Fällen, auch in sehr stark verdünnten Lösungen, noch wirklich Gleichgewichtsverschiebungen erfolgen sollten, so verdiente dies eingehende experimentelle Untersuchung.

Gleichgewicht in Methylalkohol bei 98°.
Einfluß der Konzentration.

Konzentration g Substanz in 100 g Lösung	Proz. Enol
100	4,63 [1])
76,3	6,88
69,1	7,31
55,2	7,92
44,6	8,24
38,3	8,29
11,0	9,10
9,0	9,03
3,2	9,07
1,9	9,10

Gleichgewicht in Nitrobenzol bei 98°.
Einfluß der Konzentration.

Konzentration g Substanz in 100 g Lösung	Proz. Enol
100	4,63
62,5	3,31
20,6	1,93
12,9	1,56
6,2	1,25
5,6	1,15
2,1	0,97
0,93	0,89
0,92	0,89

Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Temperatur	Versuchsdauer	Ausgangsmaterial	Proz. saure Form Gef.	Proz. saure Form Mittel	Neutralform saure Form
Methylalkohol	50°	36 Tage	*s*	17,54		
		36 „	*s*	17,65		
		36 „	*n*	17,85	17,61	4,679
		47 „	*s*	17,60		
		47 „	*n*	17,40		
	75°	94 Stdn.	*s*	12,86		
		94 „	*s*	12,75	12,78	6,825
		94 „	*n*	12,64		
		94 „	*n*	12,85		

[1]) Gleichgewicht im Schmelzfluß.

Digitized by Google

Lösungsmittel	Temperatur	Versuchsdauer	Ausgangsmaterial	Proz. saure Form Gef.	Proz. saure Form Mittel	Neutralform / saure Form
Methylalkohol	98°	48 Stdn.	*s*	9,10	9,12	9,965
		47 „	*s*	9,10		
		47 „	*n*	9,07		
		18 „	*s*	9,07		
		48 „	*n*	9,30		
Benzylalkohol	50°	40 Tage	*s*	7,73	7,72	11,95
		40 „	*n*	7,70		
	74°	15 Stdn.	*s*	5,82	5,80	**16,24**
		15 „	*n*	5,77		
	98°		*s*	4,33	4,29	22,83
			n	4,24		
Aceton	50°	40 Tage	*s*	5,04	5,08	18,69
		40 „	*s*	5,21		
		8 „	*s*	4,91		
		40 „	*n*	4,92		
		8 „	*n*	5,35		
	75°	23 Stdn.	*s*	3,92	3,90	24,64
		23 „	*n*	3,80		
	98°	6 „	*s*	2,89	2,92	33,25
		6 „	*n*	2,94		
Essigsäureäthylester	50°	4 Tage	*s*	1,66	1,81	**54,25**
		5 „	*s*	1,94		
		1 Tag	*n*	1,84		
		4 Tage	*n*	1,84		
		5 „	*n*	1,78		
	98°		*s*	1,58	1,52	64,79
			n	1,46		
Äthylnitrat	50°	5 Tage	*s*	1,05	1,09	90,74
		7 „	*s*	1,19		
		5 „	*n*	1,04		
Nitrobenzol	50°	9 Tage	*n*	0,91	0,99	100
		12 „	*n*	1,00		
		9 „	*s*	0,96		
		12 „	*s*	1,07		
	98°	1 Tag	*s*	0,89	0,89	**111,3**
		1 „	*n*	0,89		

Digitized by Google

Durch graphische Extrapolation berechnen sich aus diesen Werte für 18° folgende Zahlen:

	Methyl-alkohol	Benzyl-alkohol	Aceton	Essig-äther	Äthyl-nitrat[1])	Nitro-benzol
Proz. saure Form	23,4	10,4	6,6	1,9	1,1	1
$\frac{\text{Neutralform}}{\text{saure Form}}$	3,27	8,62	14,15	51,63	89,9	99

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeiten der sauren Form wurden mit dem Goldschmidtschen Apparat bestimmt, in welchem Lösungsmittel und überschüssige Substanz bestimmte Zeit durchgerührt und dann filtriert werden. Bei der Neutralform sind jedoch die Löslichkeiten so groß, daß diese Methode allzuviel Material gekostet hätte. Man konnte mit kleinen Substanzmengen eine immerhin genügende Genauigkeit in der Weise erreichen, daß man geringere Mengen (0,3—0,8 g) in ein kleines, mit Drahtrührer und seitlichem Ansatzrohr versehenes Reagensglas brachte und unter ständigem Rühren sehr langsam Lösungsmittel zutropfte, bis eben die Substanz völlig gelöst war. Der Versuch wurde dann wiederholt mit dem Unterschied, daß nur so viel Lösungsmittel zugegeben wurde, daß eine Spur Substanz ungelöst blieb. Die Menge des verbrauchten Lösungsmittels wurde gewogen und der Mittelwert aus zwei Versuchen als Löslichkeit angenommen. Da der Diazoester sehr rasch das Lösungsgleichgewicht erreicht, waren die Differenzen zweier Versuche genügend klein. Die Apparatur stand in einem Thermostaten bei 18°.

[1]) Gleichgewichtsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen liegen hier nicht vor, der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht ist sicher ebenso klein wie in Nitrobenzollösung.

Digitized by Google

Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bei 18°.

Lösungsmittel	Ausgangs-material	Löslichkeit g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Mittel
Methylalkohol	*s*	7,82 7,93	7,88
	n	49,4 49,9	49,6
Benzylalkohol	*s*	3,81	3,81
	n	49,70 51,59	50,64
Aceton	*s*	2,17 2,22	2,195
	n	47,2 44,2	45,7
Essigsäure-äthylester	*s*	0,3097 0,3115	0,31
	n	26,41 26,06	26,23
Äthylnitrat	*s*	0,1920 0,1941 0,1957	0,194
	n	33,57 32,91	33,24
Nitrobenzol	*s*	0,224 0,235 0,229 0,220	0,227
	n	36,60 34,99	35,80

Daraus berechnen sich folgende Verhältniszahlen für $\frac{\text{Löslichkeit der sauren Form}}{\text{Löslichkeit der Neutralform}}$:

Digitized by Google

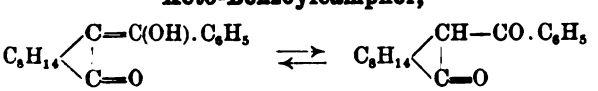
Methyl-alkohol	Benzyl-alkohol	Aceton	Essig-ester	Äthyl-nitrat	Nitro-benzol
6,294	13,28	20,82	84,61	171,3	157,7

Für die Vergleichung der Umlagerungsgeschwindigkeit, die bei 50° gemessen wurde, mit der Löslichkeit, wurden noch Löslichkeitsbestimmungen der sauren Form bei 50° ausgeführt. Die Neutralform ist bei dieser Temperatur viel zu leicht löslich, so daß sich Messungen nicht mehr durchführen lassen.

Löslichkeit des Methyloxytriazolcarbonsäureesters bei 50°.

Lösungsmittel	Löslichkeit g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Mittel
Methylalkohol	23,32 23,06	23,19
Benzylalkohol	10,84 11,41	11,12
Aceton	5,325 5,484 5,314	5,374
Essigsäureäthylester	0,9201 0,9186	0,9193
Äthylnitrat	0,571 0,582	0,577
Nitrobenzol	0,8084 0,8179	0,8131

II. Gleichgewicht zwischen Enol- und Keto-Benzoylcampher,



Der Benzoylcampher wurde nach der Vorschrift von Forster[1]) dargestellt. Es empfiehlt sich, bei der Ein-

[1]) Journ. chem. Soc. 79, 987 (1901).

Digitized by Google

wirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcampher die Temperatur unter 0° zu halten. Die durch Verseifung des *Dibenzoylcamphers* erhaltene und aus absolutem Alkohol umkrystallisierte *Enolform* besitzt, wie auch Forster bemerkt hat, stets eine schwache rosa Färbung. Man bekommt das Präparat ganz farblos, wenn man es in Äther löst, einige Tropfen rauchende Salzsäure zusetzt und dann verdunsten läßt. Die Verunreinigung bleibt in der Mutterlauge.

Die Darstellung der Ketoform wurde, wie folgt, modifiziert: 10 g Enol wurden mit 20 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1,2 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert, abgekühlt und die kalte Lösung in einem Scheidetrichter in 50 ccm Gasolin gegossen. Man schüttelt tüchtig durch und läßt nicht länger als 10 Minuten stehen. Die Flüssigkeiten trennen sich in zwei Schichten, die Ketoform fällt als fein krystallinischer Niederschlag rasch aus.

Man läßt die Ameisensäureschicht ablaufen, wäscht die Krystalle im Scheidetrichter dreimal mit Gasolin aus, saugt ab und wäscht nochmal mit Gasolin und dann bis zur Entfernung der Ameisensäure mit Wasser und trocknet im Exsiccator über Ätzkali. Die so erhaltene Substanz ist völlig rein und frei von Enol. Die Ausbeute beträgt 5 g.

Diese Darstellungsmethode beruht darauf, daß in Ameisensäure, in der die Ketoform relativ viel leichter löslich ist, als das Enol, sich das Gleichgewicht stark zugunsten der Ketoform verschiebt. Durch das Gasolin wird diese dann ausgefällt, während das Enol unter den gegebenen Arbeitsbedingungen besonders hartnäckig im Übersättigungszustand in der Lösung bleibt.

Es ist nicht empfehlenswert, den Ketobenzoylcampher nochmals umzukrystallisieren; die Umlagerungsgeschwindigkeit ist zu groß und es mischt sich deshalb immer die in fester Form stabile Enolform bei. Nach Forster schmilzt die Ketoform bei 87—88°, die Enolform bei 89°;

Digitized by Google

in der Tat findet man leicht die Schmelzpunkte bei diesen Temperaturen; doch schmilzt unveränderte Ketoform bei 112°, die Enolform bei 90—91°; da aber die Substanzen sich bei höherer Temperatur sehr rasch umlagern, kommt der Schmelzpunkt eines Gemisches zur Beobachtung, wenn man nicht sehr rasch arbeitet und die Schmelzpunktröhrchen in das vorgewärmte Bad eintaucht.

Ursprünglich war beabsichtigt, die Gleichgewichtsbestimmungen auf polarimetrischem Wege auszuführen. Wegen des außerordentlich großen Unterschiedes im Drehungsvermögen der beiden Isomeren — er beträgt für die Enolform in Alkohol + 258°, für die Ketoform + 129° — schien diese Methode durchaus geeignet. Doch ist sie nicht sonderlich bequem. Da das Drehungsvermögen jeder Substanz mit dem Lösungsmittel variiert, müßte man zunächst diese Größe sowohl für die Keto- wie für die Enolform in den verschiedenen Lösungsmitteln bestimmen. Nun lagern sich aber die Isomeren mit erheblicher Geschwindigkeit um und man muß deshalb den Anfangswert der Polarisation extrapolieren. Dies ist aber mit Exaktheit nur ausführbar, wenn man die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten mißt. Leider sind diese aber gegen Spuren unbeabsichtigt zugefügter Katalysatoren sehr empfindlich und dadurch kommt eine gewisse Unsicherheit in die Methode.

Während der Ausführung dieser Versuche entdeckte K. H. Meyer die Methode, Enolformen neben Ketoformen durch Titration mit Brom zu bestimmen.[1]) Versuche ergaben, daß die Enolform des Benzoylcamphers in alkoholischer Lösung momentan und quantitativ Brom addiert, während die Ketoform gegen Brom indifferent ist. Diese Bestimmungsmethode ist weit bequemer und rascher auszuführen als die polarimetrische und wurde

[1]) Diese Annalen **380**, 227 (1911). Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

Digitized by Google

deshalb zur Ermittlung des Gleichgewichts in verschiedenen Lösungsmitteln stets angewendet. Ein Vergleich der beiden Methoden in alkoholischer Lösung gab gute Übereinstimmung. Eine alkoholische Lösung des Benzoylcamphers im Gleichgewicht ergab 62,8 Proz. Enol — polarimetrisch bestimmt — und 62,3 Proz. — durch Titration ermittelt.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich dann folgendermaßen: 0,1—0,3 g Benzoylcampher wurden in einer sorgfältig gereinigten Stopfenflasche in 10—20 ccm des betreffenden Solvens gelöst und zur Beschleunigung der Umlagerung ein Tröpfchen einer alkoholischen Piperidinlösung zugesetzt. Die Flasche blieb 2—3 Tage in Eis stehen, wurde dann in ungefähr 50 ccm Alkohol gegossen, und eine frisch bereitete alkoholische Bromlösung (5 Tropfen in 10 ccm) rasch unter Schütteln zugegeben, bis die Lösung dauernd schwach gelb gefärbt blieb; dann wurden zur Entfernung des überschüssigen Broms 2 ccm einer 10prozentigen β-Naphthollösung zugegeben und endlich 10 ccm einer 10prozentigen wäßrigen Kaliumjodidlösung.

Sodann erhitzte man $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, kühlte ab und titrierte das Jod mit $^n/_{50}$-Natriumthiosulfat. Da es unbequem war, mit größeren Substanzmengen zu arbeiten, wurde nur eine Genauigkeit von etwa 0,5 Proz. erzielt.

Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln. Temp. 0°.

Lösungsmittel	Ausgangsmaterial	Proz. Enol Gef.	Proz. Enol Mittel	Konz. Enol / Konz. Keto
Äther	Enol	87,3	87,2	6,81
	Keto	87,1		
Essigsäureäthylester	Enol	66,55	66,5	1,98
	Enol	67,56		
	Keto	66,32		
	Keto	65,17		

Digitized by Google

Lösungsmittel	Ausgangsmaterial	Proz. Enol Gef.	Proz. Enol Mittel	Konz. Enol / Konz. Keto
Äthylalkohol	Enol	62,78		
	Enol	61,63		
	Keto	62,19	62,6	1,67
	Keto	62,21		
	Keto	62,40		
Methylalkohol	Enol	46,66		
	Enol	46,87	46,50	0,869
	Keto	46,08		
	Keto	46,40		
Aceton	Enol	45,8		
	Enol	45,2	46,0	0,852
	Keto	47,5		
	Keto	45,2		

Löslichkeitsbestimmungen.

Diese Bestimmungen wurden wie bei der sauren Form des Methyloxytriazolcarbonsäureesters ausgeführt. Temperatur 0°.

Lösungsmittel	Ausgangsmaterial	Löslichkeit g Subst. in 10,0 g Lösungsmittel	Mittel
Äther	Enol	12,93	
		12,90	12,86
		12,76	
	Keto	1,996	
		2,027	2,012
		2,014	
Essigsäureäthylester	Enol	12,87	
		12,71	12,79
	Keto	6,99	
		7,14	7,05

Digitized by Google

Lösungsmittel	Ausgangsmaterial	Löslichkeit g Subst. in 10,0 g Lösungsmittel	Mittel
Äthylalkohol	Enol	2,05 2,03 2,10 2,04 2,08	2,06
	Keto	1,32 1,31 1,29 1,34 1,30	1,31
Methylalkohol	Enol	1,483 1,470 1,495 1,509	1,489
	Keto	1,99 1,96 2,01	1,99
Aceton	Enol	11,63 11,75	11,69
	Keto	14,41 14,72	14,53

Daraus berechnen sich folgende Verhältniszahlen für $\frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keto}}$:

Äther	Essigester	Äthylalkohol	Methylalkohol	Aceton
6,39	1,81	1,57	0,75	0,80

Stabilität der desmotropen Formen des Benzoylcamphers.
Bearbeitet von Herrn *Rule.*

Aus der experimentell ermittelten Beziehung, daß bei 0^0 $\frac{C_e}{C_k} > \frac{L_e}{L_k}$ mußte gefolgert werden[1]), daß in kry-

[1]) Diese Annalen **377**, 135 (1910).

Digitized by Google

stallisiertem Zustand die Enolform dauernd stabil ist. Tatsächlich lagert sich auch die Ketoform bei sehr langem Aufbewahren langsam in das Enol um. Wird bei irgend einer Temperatur $\frac{C_e}{C_k} = \frac{L_e}{L_k}$ also $G = 1$, so entspricht dies einer *Umwandlungstemperatur*, bei welcher die beiden krystallisierten Isomeren dauernd nebeneinander existieren können. Nun liegt im Falle des Benzoylcamphers G sehr nahe bei 1; die Bestimmungen hatten Werte zwischen 1,06 und 1,15 ergeben und es wäre sehr wohl denkbar gewesen, daß sich diese Konstante mit der Temperatur so verschiebt, daß die Umwandlungstemperatur erreicht werden kann. Um dies zu prüfen, wurden bei verschiedenen Temperaturen Versuche angestellt, welche der desmotropen Formen stabil ist.

Man könnte zu diesem Zwecke so verfahren, wie wir es bei den Phenylaminotriazolcarbonsäureestern getan haben[1]), daß man die Isomeren mit einer Spur Lösungsmittel befeuchtet sich selbst überläßt und abwartet, welches nun von ihnen umgewandelt wird. Aber dem steht die Trägheit entgegen, mit welcher solche Reaktionen sich besonders bei niedriger Temperatur abspielen. Viel bequemer ist deshalb die Benutzung eines *Dilatometers*, wie man sie insbesondere zum Studium der Verwandlung allotroper Formen der Elemente viel angewandt hat. Das bietet den großen Vorteil, daß man nicht abwarten muß, bis die Isomerisation völlig zu Ende gegangen und eines der Isomeren aufgezehrt ist, sondern daß man auch schon die beginnende Umwandlung an der Richtung der Volumänderung leicht erkennen kann. Man hat nur nötig, zuerst festzustellen, welches der Isomeren das spezifisch schwerere ist.

Wir brachten zu diesem Zweck zwei Krystallsplitter der beiden Isomeren auf konz. luftfreie Natriumnitratlösung und tropften unter Umrühren ausgekochtes Wasser

[1]) Diese Annalen 377, 158 (1910).

Digitized by Google

zu, bis einer der Krystalle zu Boden sank, während der andere noch schwebte. Es zeigte sich, daß die Enolform das größere spezifische Gewicht besitzt; ein Fallen des Dilatometers zeigt also die Enolisation der Ketoform an.

Dann füllt man das Dilatometer, ein kleines Glasrohr mit angeschmolzener Capillare, mit einem fein zerriebenen Gemisch der beiden Isomeren, feuchtet mit einer gesättigten und im Gleichgewicht befindlichen alkoholischen Lösung der Isomeren an, der man zur Beschleunigung der Reaktion noch eine Spur Piperidin zufügte, evakuiert und saugt Quecksilber bis in die Capillare ein unter sorgfältiger Vermeidung von Luftblasen.

Das so vorbereitete, noch mit einer Millimeterskala versehene Dilatometer wurde dann in den Thermostaten gesenkt.

Bei Temperaturen von 30°, 50° und 70° fiel das Quecksilber in der Capillare mit großer Geschwindigkeit um 10—50 mm in wenigen Stunden und zeigte auf diese Weise an, daß sich die feste Ketoform in das Enol umlagert. Auch bei 0° und — 10° tritt die Umlagerung in diesem Sinne ein, allerdings außerordentlich träge. Es wurden beispielsweise folgende Ablesungen gemacht.

bei 0°	Zeit	0	24 Stdn.	60 Stdn.
	Stand des Quecksilbers	59,0	58,2	56,5
bei — 10°	Zeit	0	5 Tage	8 Tage
	Stand des Quecksilbers	35	33,0	31,3

Die Sachlage ist vermutlich die, daß die Umwandlungstemperatur noch erheblich tiefer liegt, auf einem Punkt, wo eine Beobachtung wegen der zunehmenden Reaktionsträgheit nicht mehr möglich war.

Digitized by Google

III. Umwandlungsgeschwindigkeit des Methyloxytriazolcarbonsäuremethylesters.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bei 50° bestimmt; bei niederen Temperaturen schreitet die Reaktion zu langsam vor, um bequem gemessen werden zu können. Die Versuche in Methylalkohol und Aceton wurden in der Weise ausgeführt, daß man von der bei Zimmertemperatur bereiteten etwa 1 prozentigen Lösung je 10 ccm herauspipettierte und in kleine Fläschchen einfüllte, welche zugeschmolzen wurden. In den übrigen Fällen wurden ungefähr 100 ccm vorgewärmtes Lösungsmittel mit der gepulverten Substanz geschüttelt, rasch filtriert und in den Thermostaten gestellt. Sobald die Temperatur auf 50° gestiegen war, wurden 10 ccm herausgenommen und der Anfangstiter festgestellt. Dann wurden von Zeit zu Zeit weitere Proben genommen; je zwei Proben aber blieben bis zur Einstellung des Gleichgewichtes im Thermostaten stehen, um den Schlußtiter zu bestimmen.

Zur Berechnung diente die Gleichung der umkehrbaren monomolekularen Reaktion:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}.$$

Dabei bedeutet x die zur Zeit t umgewandelte Menge, ξ ist der Wert von x im Gleichgewichtszustand. Aus der bei 50° ermittelten Gleichgewichtkonstanten

$$K = \frac{\text{Konzentration Neutralform}}{\text{Konzentration saure Form}} = \frac{k_1}{k_2}$$

ist das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten bekannt, so daß sich die Einzelwerte berechnen lassen. In Nitrobenzol und Äthylnitrat liegt das Gleichgewicht so sehr auf der Seite der Neutralform, daß zur Berechnung die Gleichung der einfachen monomolekularen Reaktion: $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$ dienen konnte.

Digitized by Google

Methylalkohol.

Zeit (Stunden)	Titer	0,4343 $(k_1 + k_2)$
0	100	
21,15	86,73	0,00360
39,15	76,39	373
64,97	64,02	382
111,88	46,97	398
165,28	37,05	377
401,72	19,97	384
∞	17,61	—

Mittel: 0,00375

pro Min. ber.: 0,0000625

$k_1 + k_2 = 0{,}000144;$

$\frac{k_1}{k_2} = 4{,}679;$

$k_1 = 0{,}000120;\ k_2 = 0{,}0000253.$

Benzylalkohol

t (Minuten)	Titer	0,4343 $(k_1 + k_2)$
0	25,15	
356	22,82	0,000129
1350	17,38	131
1584	16,34	131
1811	15,37	131
2890	11,58	132
∞	1,94	—

Mittel: 0,000131

$k_1 + k_2 = 0{,}000301;$

$\frac{k_1}{k_2} = 11{,}95;$

$k_1 = 0{,}000278;\ k_2 = 0{,}0000232.$

Aceton

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 $(k_1 + k_2)$
0	18,90	
252	13,49	0,000620
338	12,17	605
420	10,75	628
1512	3,05	622
1690	2,47	642
∞	1,00	—

Mittel: 0,000623

$k_1 + k_2 = 0{,}00143;$

$\frac{k_1}{k_2} = 18{,}69;$

$k_1 = 0{,}00136;\ k_2 = 0{,}0000726.$

Essigsäureäthylester.

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 $(k_1 + k_2)$
0	23,75	
20	20,71	0,00303
40	17,89	314
60	15,70	306
80	13,98	285
110	11,70	287
140	9,99	277
170	8,53	270
∞	0.43	—

Mittel: 0,00286

$k_1 + k_2 = 0{,}00658;$

$\frac{k_1}{k_2} = 54{,}25;$

$k_1 = 0{,}00646;\ k_2 = 0{,}000117.$

Digitized by Google

Nitrobenzol.

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 k_1
0	19,50	
98	9,06	0,0033
173	5,13	33
338	1,75	31

Mittel: 0,0032

$k_1 = 0{,}00736$;

$k_2 = \frac{k_1}{100} = 0{,}0000736$.

Äthylnitrat.

Zeit (Minuten)	Titer	0,4343 k_1
0	8,78	
38	6,10	0,0041
49	5,74	37
68	4,63	40
97	3,68	38
123	2,83	40
148	2,23	39

Mittel: 0,0039

$k_1 = 0{,}00897$;

$k_2 = \frac{0{,}00897}{89{,}9} = 0{,}000098$.

IV. Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzoylcamphers.

Wie im theoretischen Teil besprochen wurde, machen sich bei der Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit der Enolform des Benzoylcamphers in die Ketoform unkontrollierbare katalytische Einflüsse geltend, welche es zwecklos erscheinen ließen, die Versuche zu Ende zu führen. Aus diesem Grunde seien hier nur einige Tabellen mitgeteilt, welche zeigen, daß zwar unter Umständen ganz gute Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden, daß dieselben aber nicht mit genügender Genauigkeit reproduzierbar sind. Der Fortschritt der Reaktion wurde polarimetrisch ermittelt, die Konstante nach der Gleichung der monomolekularen umkehrbaren Reaktion berechnet. Als Lösungsmittel diente sorgfältig gereinigter Alkohol, die Versuchstemperatur war 22°.

Versuch I		Versuch II		Versuch III	
t (Minuten)	$k_1 + k_2$	t	$k_1 + k_2$	t	$k_1 + k_2$
0					
10	0,0020	10	0,0026	5	0,0020
20	18	20	25	15	35
30	18	30	26	60	46
40	19	50	23	100	39
50	19	80	26	150	37
60	19	110	29		
70	19	150	30		
100	19	180	30		
130	19	200	33		

Digitized by Google

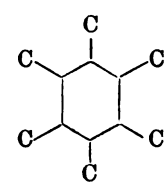
VI. Zur Kenntnis der Konstitution der Kohle;

von *Otto Dimroth* und *Berthold Kerkovius.*

[Erste Mitteilung.]

Von all den unzähligen Verbindungen, welche das Kohlenstoffatom zu bilden vermag, ist kaum eine ihrer Konstitution nach so wenig bekannt und auch verhältnismäßig so wenig bearbeitet worden als die wichtigste von allen, nämlich die Verbindung des Kohlenstoffatoms mit sich selbst, der *elementare Kohlenstoff* in seinen drei allotropen Formen. Niemand zweifelt, daß das Molekül des Kohlenstoffes sehr groß ist; man kennt aber nur eine einzige experimentelle Tatsache, welche über die Art der Verknüpfung der Atome Auskunft gibt, nämlich die Oxydation des Kohlenstoffs zu *Mellithsäure.* Es ist als sicher anzunehmen, daß diese wirklich ein Abbauprodukt ist und nicht etwa durch synthetische Bindung von Kohlenstoffatomen beim Oxydationsprozeß entsteht; und es ist nachgewiesen, daß die Mellithsäure aus *Kohlenstoff* gebildet wird, nicht aus komplizierten Verbindungen, wie sie in der Holzkohle oder Steinkohle anzunehmen sind.

Aus der Bildung der Mellithsäure folgt, daß im Kohlenstoffmolekül sich die Gruppierung

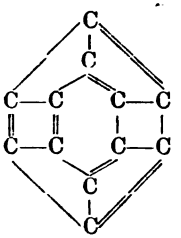


vorfindet. Es fehlt nicht an Spekulationen, die über diesen gesicherten Befund hinausgehend Bilder des Gesamtmoleküls entwerfen und eine Reihe von Eigenschaften des Kohlenstoffs, seine Farbe, ja sogar sein Absorptionsvermögen daraus ableiten. Die Formeln, welche Dewar[1])

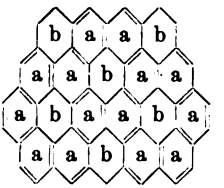
[1]) Chem. News 97, 16 (1908).

Digitized by Google

und Aschan[1]) aufgestellt haben, mögen hier Platz finden.



Dewar



Aschan

Es will mir scheinen, als ob selbst ein sehr bescheidener experimenteller Beitrag für das Problem nützlicher sei als die Aufstellung solcher Konstitutionsformeln.

Wir gingen von der von Dickson und Easterfield gemachten Beobachtung[2]) aus, daß bei der Oxydation von Holzkohle mit Salpetersäure außer der Mellithsäure noch amorphe Stoffe entstehen, welche als Zwischenstufe der Mellithsäurebildung anzusehen sind.

20 g sorgfältigst ausgeglühte gepulverte Holzkohle wurden in 200 g rauchende Salpetersäure eingetragen und das Gemenge 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Kohle ist dann fast vollständig in Lösung gegangen. Man verdünnt das dickflüssige Reaktionsprodukt mit wenig Wasser und filtriert durch ein gehärtetes Filter. Verdünnt man diese Lösung mit dem mehrfachen Volum Wasser, so wird ein schlammig voluminöser gelbbrauner Niederschlag gefällt, den man durch Filtration entfernt. Hierauf wird unter mehrmaligem Zusatz von Wasser wiederholt eingedampft und die Salpetersäure verjagt. Den Rückstand löst man in wenig Wasser und zieht ihn im Extraktionsapparat während mehrerer Tage mit Äther aus, um den größeren Teil der Mellithsäure, die nur schwer in Äther geht, abzutrennen.

Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt in reich-

---

[1]) Chem.-Zeitung **33**, 561 (1909). Die randständigen Benzolkerne sind mit weiteren Benzolringen verknüpft zu denken.

[2]) Proc. chem. Soc. 1897—1898 Nr. 197, 163.

Digitized by Google

licher Menge eine sirupöse gelbliche Masse, die im Exsiccator allmählich fest wird und sich pulvern läßt. Das erhaltene Produkt ist amorph, sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft rasch wieder; es reagiert stark sauer, gibt mit Alkali eine schwarze Farbe, ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Es ist natürlich keineswegs als einheitliche Substanz anzusehen.

Da es uns vorläufig nicht gelungen ist, daraus krystallisierte Stoffe zu gewinnen, haben wir, um einige Anhaltspunkte über die Art der Zusammensetzung dieser Säuren zu bekommen, die Bariumsalze bereitet und mit überschüssigem Baryt gemischt in kleinen Portionen der Destillation unterworfen. Das Destillat enthält eine erhebliche Quantität *Benzol*, von beigemengter Mellithsäure herrührend, das wir durch Destillation entfernten. Mit Wasserdampf ging dann ein Öl über, das bald in der Vorlage erstarrte. Es wurde getrocknet und bei Wasserbadtemperatur sublimiert. Das Sublimat bestand aus *Naphthalin*, der Rückstand gab durch Krystallisation aus Alkohol Blättchen, die bei 112—113° schmolzen und sich als *Fluoren* erwiesen. Die Mischprobe gab keine Schmelzpunktsdepression; mit Pikrinsäure erhielt man das charakteristische Pikrat, das für sich allein und im Gemisch mit Fluorenpikrat bei 79—80° schmolz.

Es ist nun die Frage aufzuwerfen, wie die Bildung des *Naphthalins* und vor allem die des *Fluorens*, das ja das größere Interesse beansprucht, zu deuten ist, ob etwa erst bei der Destillation mit Baryt sich die Bildung dieses Ringsystems vollzogen hat. Hätte man *Fluorenon* erhalten, so würde diese Auffassung unbedingt zu befürworten sein. Daß aber der *Kohlenwasserstoff* Fluoren entsteht, scheint mir doch mit Sicherheit darauf hinzuweisen, daß eine Carbonsäure vorlag, die sich vom Fluoren ableitet und daß demnach das Molekül der Kohle nicht nur Benzolkerne, sondern auch *Kohlenstofffünfringe* enthält.

Vor kurzem ist es bekanntlich Pictet und Ram-

Digitized by Google

seyer[1]) gelungen, in der Steinkohle durch Extraktion mit Benzol die Anwesenheit von *Hexahydrofluoren* nachzuweisen. Das Interesse dieses Befundes wird erhöht durch den Nachweis, daß als Abbauprodukte der Kohle Fluorenderivate auftreten; die Ansicht, daß das Hydrofluoren eine *Vorstufe* der Kohlebildung ist, wird dadurch gefestigt.

Die Untersuchung wird fortgeführt und auf die *Graphitsäure* ausgedehnt werden, deren Konstitution zurzeit noch völlig in Dunkel gehüllt ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2486 (1911).

Über die Konstitution der Mercurierungsprodukte von Acetylenen;

von *W. Manchot* und *J. Haas.*

[Zweite Mitteilung über Acetylene.[1])]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 11. Mai 1913).

Die von Kutscheroff entdeckte Umwandlung der Acetylene in Ketone bzw. Aldehyd unter dem Einfluß von Quecksilbersalzen bietet insofern ein gewisses Interesse, als sie einen einfachen Weg vom Kohlenstoff zu komplizierteren organischen Verbindungen ermöglicht.

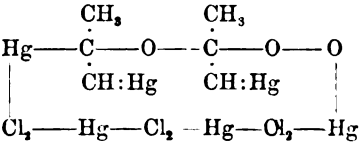
Die bisherigen Untersuchungen[2]) über den Verlauf

[1]) Erste Mitteilung diese Annalen **387**, 257 (1911).

[2]) Kutscheroff, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1539 (1881); **17**, 13 (1884). Keiser, Am. chem. Journ. **15**, 537 (1893). Erdmann und Köthner, Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 54 (1898). K. A. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2217, 2785 (1898); **32**, 874 (1899); **37**, 4459 (1904). H. Biltz und Mumm, ebenda **37**, 4417 (1904); **38**, 133 (1905). Makowka, ebenda **41**, 824 (1908).

Digitized by Google

dieser Reaktion beschränken sich, soviel wir sehen können, auf die Acetylene der Fettreihe. Aus diesen Untersuchungen muß man schließen, daß die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetylene sofort zu komplizierten Produkten führt, die überhaupt nicht mehr als echte Acetylenderivate angesehen werden können. In diesem Sinne hat sich bereits Kutscheroff[1]) geäußert, welcher phantastische Verkettungsformeln wie



aufstellte. Ferner haben die letzten Bearbeiter dieses Gebietes: H. Biltz und Mumm sowie K. A. Hofmann das Einwirkungsprodukt von Quecksilberchlorid auf Acetylen als *Trichlormercuriacetaldehyd*, $(HgCl)_3C—CHO$, gedeutet. Ich hatte deshalb bei meiner früheren Untersuchung über Anlagerungsverbindungen der Acetylene von einer Heranziehung der Quecksilberverbindungen völlig absehen zu sollen geglaubt, inzwischen aber faßte die Überlegung Raum, daß doch unmöglich ein prinzipieller Unterschied im Verhalten der Acetylene gegen Quecksilbersalze einerseits und gegen Cuprosalze andererseits bestehen könne. Nur bestärkt werden konnte man in dieser Erwägung durch eine Bemerkung von Makowka (a. a. O.), welcher umgekehrt die von den oben genannten Forschern für das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid aufgestellte Formulierung sogar auf das normale Cuprosalz des Acetylens übertragen will, indem er für dieses Cuprosalz die analoge Formel eines „Dicuproacetaldehydes“ $\begin{matrix}Cu\\ \cdot\\ Cu\end{matrix}\!\!>\!CH—CHO$ aufstellt, weil

[1]) „Diese Eigentümlichkeiten schließen sie vollständig von den Acetylenverbindungen aus und berechtigen, dieselben als gesättigte Verbindungen anzusprechen.“ Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 19 (1884).

Digitized by Google

dasselbe bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd Acetaldehyd gibt. Das heißt nun offenbar, diese Theorie auf die Spitze treiben und zugleich ad absurdum führen, denn es kann gar kein Zweifel darüber sein, daß die dunkelgefärbten Cuprosalze des Acetylens echte Acetylenderivate sind, weil sie bei der Spaltung mit Säuren Acetylen regenerieren.

In der früheren Arbeit hatte sich ergeben, daß beim Acetylen selbst die Verhältnisse ziemlich kompliziert liegen, während bei phenylierten Acetylenen der Reaktionsverlauf einfacher ist. Wir haben deshalb die noch nicht studierte Reaktion zwischen Quecksilbersalzen und Phenylacetylenen näher untersucht und daran anknüpfend das Verhalten des Acetylens selbst erneut geprüft.

Es sei gleich vorausbemerkt, daß nach unseren Ergebnissen von einer prinzipiellen Verschiedenheit der Vorgänge zwischen Mercurisalzen und Acetylenen einerseits und zwischen Cuprosalzen und Acetylenen andererseits nicht die Rede sein kann. Vielmehr muß die von Biltz und Mumm a. a. O. aufgestellte Interpretation des Reaktionsverlaufes verlassen werden und einer neuen Auffassung Platz machen.

Gibt man Phenylacetylen zu einer wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid, so reagiert es sofort; es entsteht ein öliges Produkt, welches in Gestalt einer milchigen Emulsion die Flüssigkeit erfüllt, aber bald — noch rascher beim Erwärmen — sich in einen krystallisierten Körper umwandelt. Die Analyse dieses Körpers führt zu der Bruttoformel $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$ oder $C_{16}H_{13}Hg_5Cl_5O_3$. Bei seiner Bildung treten auf 1 Mol. Phenylacetylen $2^1/_2$ Mol. HCl auf. Man sieht, daß die Analyse des Reaktionsproduktes und die Verfolgung der Salzsäureabspaltung übereinstimmende Resultate ergeben. Die Substanz enthält das Quecksilber sehr fest gebunden. Sie gibt weder mit Natronlauge noch mit Ammoniak Quecksilberreaktionen, nur Schwefelammonium scheidet sofort schwarzes Quecksilbersulfid ab. Mit Salzsäure im

Digitized by Google

Reagensglas erwärmt, löst sich die Substanz auf und man bemerkt den Geruch des Acetophenons.

Was nun die *Konstitution* dieser Verbindung anlangt, so ist zunächst zu erörtern, wie weit man kommt, wenn man die Theorie auf sie anwendet, welche Biltz und Mumm für das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid aufgestellt haben. Hiernach hätte man ein Trichlormercuriacetophenon $C_6H_5COC(HgCl)_3$ zu erwarten. Das Auftreten von Acetophenon bei der Zerlegung mit Salzsäure und das gefundene Atomverhältnis von Quecksilber und Chlor (1:1) in der Verbindung scheinen auf den ersten Blick dieser Erwartung zu entsprechen. Indessen zeigt schon das Verhältnis zwischen Acetylen und Quecksilber eine Abweichung; es ist nicht 1:3 sondern $1:2^1/_2$. Eine klare Entscheidung darüber, ob ein mercuriertes Keton oder eine echte Acetylenverbindung vorliegt, mußte sich aus einer sorgfältigen Prüfung des *Spaltungsverlaufes* ergeben. Zerlegt man den Körper mit Salzsäure, so erhält man neben Acetophenon reichliche Mengen von *Phenylacetylen* zurück, sofern man dafür Sorge trägt, daß die Spaltungsprodukte rasch aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dieser Befund stellt außer jeden Zweifel, daß die Verbindung nicht ein „mercuriertes Keton", sondern eine Anlagerungsverbindung von Quecksilberoxychlorid an Phenylacetylen oder an Phenylacetylenquecksilber $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg$ ist.

Auch in ihrem Verhalten gegen Brom erweist sich die Verbindung als ungesättigt. Eine genaue Bestimmung des addierten Broms war jedoch nicht ausführbar, weil alsbald auch Substitution, kenntlich an der Entwicklung von Bromwasserstoff, eintritt, wobei die anwesenden Quecksilbersalze wohl als Halogenüberträger wirken.

Es kommen deshalb für die Verbindung nur die folgenden beiden Konstitutionsformeln in Betracht:

I. $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg.2HgCl_2.HgO.Hg\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$,

Digitized by Google

II. $(C_6H_5C{\equiv}CH)_2.2HgCl_2.2HgO.Hg\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$,

wobei I der Bruttoformel $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$, II der Bruttoformel $C_{16}H_{13}Hg_5Cl_5O_3$ entspricht. Nach I würde ein Teil des Quecksilbers an Kohlenstoff in Form des normalen Acetylensalzes gebunden sein.

Um hier eine Auswahl treffen zu können, wurde geprüft, ob das gleiche Produkt auch durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylenquecksilber entsteht. In der Tat reagiert das nach Nef dargestellte Phenylacetylenquecksilber, $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg$, ebenfalls mit Quecksilberchlorid und man erhält ein Produkt, welches nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid direkt erhaltenen identisch ist. Hiernach dürfte die Konstitutionsformel I sichergestellt sein.

Es sei hier noch erwähnt, daß man diese Verbindung nur erhält, wenn man einen Überschuß von Quecksilberchlorid, d. h. mehrere Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. C_8H_6 zur Anwendung bringt, wie das aus der Zusammensetzung der Verbindung leicht erklärlich ist. Ist dagegen Phenylacetylen im Überschuß vorhanden, so erhält man nur ein schweres gelbliches Öl, welches auch bei längerem Erwärmen nicht den krystallisierten Körper gibt. Aus alledem ergibt sich, daß die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf Phenylacetylen der Reaktion von Acetylenen mit Kupferchlorür im Prinzip durchaus ähnlich und analog ist. Es erfolgt wie dort zunächst einfache Anlagerung des Acetylens an das Metallsalz. Dies Produkt liegt wahrscheinlich in dem Öl vor, ist aber nicht isolierbar. Aus diesem primären Produkt bildet sich Phenylacetylenquecksilber unter Abspaltung von Salzsäure, während gleichzeitig ein Teil des außerdem angelagerten Quecksilberchlorids unter Freiwerden von Salzsäure hydrolysiert wird. Der scheinbar komplizierte Charakter der resultierenden krystallisierten Verbindung erklärt

Digitized by Google

sich also durch dies Zusammenspiel sekundärer Reaktionen.

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufes zwischen Quecksilber*bromid* und Phenylacetylen bestätigt die vorstehenden Resultate vollkommen. Nur ergeben sich einfachere Verhältnisse bezüglich der Zusammensetzung des mercurierten Produktes. Gibt man Phenylacetylen in eine wäßrige Lösung von überschüssigem Quecksilberbromid, so bekommt man wiederum eine milchige Emulsion, welche beim Erwärmen rasch einem krystallisierten Körper Platz macht. Diese Verbindung ist ebenfalls gegen Natronlauge und Ammoniak beständig. Die Analyse ergab die Bruttoformel $C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O$ (I) oder $C_8H_6Hg_2Br_2O$ (II). Auch in dieser Substanz sind zwar Quecksilber und Halogen im Verhältnis 1:1 zugegen, aber das Verhältnis von Acetylen zu Quecksilber ist wiederum nicht 1:3, wie ein mercuriertes Keton $C_6H_5COC(HgBr)_3$ erfordern würde, sondern 1:2. Die Spaltung mit Salzsäure ergibt ebenfalls neben Acetophenon eine beträchtliche Menge *Phenylacetylen. Auch hier liegt also nicht ein mercuriertes Keton, sondern ein echtes Acetylenderivat vor, d. h. eine Anlagerungsverbindung von Quecksilberoxybromid an Acetylen.* Von den der Analyse nach möglichen Konstitutionsformeln

I. $(C_6H_5C{=}C)_2Hg.2HgBr_2.HgO$ und II. $C_6H_5C{=}CH.HgBr_2.HgO$,

ist aus entsprechenden Gründen wie oben I als die richtige anzusehen.

Das in diesen Konstitutionsformeln vorkommende Halogenquecksilber und Acetylenquecksilber ist als chemisch gebunden anzusehen; denn diese Komponenten lassen sich durch Lösungsmittel, in welchen sie sich sonst sehr leicht lösen, auf keine Weise entfernen.

Der Vergleich dieser Einwirkungsprodukte von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid auf Phenylacetylen untereinander bietet noch nach einer anderen Richtung hin Interesse. Man erkennt, daß die beiden Verbindungen, obgleich ihr chemisches Verhalten überein-

Digitized by Google

stimmt, dennoch nicht genau analoge Zusammensetzung haben. Für mercurierte Ketone $C_6H_5COC(HgCl)_3$ einerseits und $C_6H_5COC(HgBr)_3$ andererseits wäre dies ganz unverständlich. Dagegen ist es durchaus nicht auffallend, daß *echte* Acetylenverbindungen dieser Art, d. h. Anlagerungsverbindungen, eine von einem zum andern Fall wechselnde Zusammensetzung haben. Die Theorie dieser Anlagerungsverbindungen ist noch in den Anfängen und es ist jetzt noch unmöglich, vorauszusagen, wie solche Körper in jedem einzelnen Fall zusammengesetzt sein werden.

Es war natürlich von Interesse, die am Phenylacetylen gewonnenen Erfahrungen mit dem *Verhalten des Acetylens selbst* zu vergleichen, wenngleich aus den ersteren allein schon mit Sicherheit hervorgeht, daß auch das Einwirkungsprodukt des Acetylens auf Quecksilberchlorid kein mercurierter Aldehyd $C(HgCl)_3—CHO$ sein kann, weil es undenkbar ist, daß das Acetylen sich prinzipiell ganz anders gegen Quecksilbersalze verhalten sollte, wie das Phenylacetylen, welches letztere durchaus das Verhalten eines normalen Acetylens zeigt.

Wir haben deshalb genau nach der Vorschrift von Biltz und Mumm das Einwirkungsprodukt von Quecksilberchlorid auf Acetylen dargestellt. *Es war uns aber niemals möglich, ein Präparat zu erhalten, welches neben Quecksilberoxyd nicht auch Quecksilber in der Oxydulform enthalten hätte.* Übergießt man das Produkt mit Natronlauge oder Ammoniak, so erhält man schwarze Mercurofällungen. Ferner löst sich die Substanz beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nur zum Teil auf. Filtriert man, so gibt das Filtrat reine Mercurifällungen, während der Rückstand mit Natronlauge und Ammoniak sofort schwarz wird.

Diese Tatsache ist weder in der Arbeit von Keiser[1]) noch in der von Biltz und Mumm erwähnt. Es ist

[1]) Am. chem. Journ. 15, 537 (1893).

Digitized by Google

klar, daß sie allein schon die Formel eines Trichlormercuriacetaldehydes unmöglich macht, weil diese verlangt, daß das ganze Quecksilber in gleicher Form, nämlich in der Oxydform, gebunden ist. Bei der Spaltung mit Salzsäure ließ sich allerdings neben Acetaldehyd Acetylen nicht nachweisen, obgleich immerhin im ersten Moment der Zersetzung Spuren von Acetylen dem Geruche nach aufzutreten scheinen. Es kann dies aber nicht als ein Beweis gegen die Auffassung der Substanz als echte Acetylenverbindung ins Feld geführt werden, da es nur beweist, daß die Umwandlung des primär entstehenden Acetylens in Aldehyd eben sehr schnell vor sich geht und das Acetylen daher nicht zu fassen ist. Denn wenn man die Substanz statt mit Salzsäure mit Schwefelammonium zerlegt, so tritt neben den Umwandlungsprodukten des Aldehyds deutlich Acetylen auf.

Für die Konstitution dieser Verbindung ist es wichtig, daß man sie auch erhält, wenn man das von Keiser beschriebene normale Quecksilbersalz des Acetylens, C_2Hg, mit überschüssiger Sublimatlösung zusammenbringt. Diese Tatsache erklärt zugleich, *warum* es gar nicht möglich ist, eine von Quecksilberoxyd*ul* freie Substanz zu erhalten. Man braucht nämlich das explosive Acetylenquecksilber C_2Hg nur ein paar Minuten mit Quecksilberchloridlösung zu schütteln, um in dem abfiltrierten Niederschlag sofort Quecksilberoxyd*ul* in reichlicher Menge nachweisen zu können. Alle diese Beobachtungen und Schlußfolgerungen werden durch eine Prüfung des Verhaltens von Acetylen gegen Quecksilber*bromid* bestätigt. Leitet man Acetylen in eine wäßrige Lösung von Quecksilberbromid, so erhält man eine Substanz von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie wenn man von Quecksilberchlorid ausgeht. Auch hier ließ sich niemals ein von Quecksilberoxydul freies Produkt erhalten. Ebenso ließ sich leicht erkennen, daß beim Zusammenbringen von Acetylenquecksilber mit Quecksilberbromid Reduktion stattfindet, d. h. ein oxydul-

Digitized by Google

haltiges Produkt entsteht. Wieder verhalten sich die direkt aus Acetylen und die aus Acetylenquecksilber erhaltenen Produkte untereinander gleich. Mit Salzsäure geben sie reichliche Mengen Aldehyd, bei der Zersetzung mit Schwefelammonium läßt sich neben Aldehyd bzw. den Umwandlungsprodukten des Aldehyds deutlich Acetylen erkennen.

Faßt man unsere neuen Beobachtungen über das Acetylen zusammen, so ergibt sich, daß auch die Einwirkungsprodukte des Acetylens auf Quecksilberchlorid und -bromid Anlagerungsverbindungen nach Art der beim Phenylacetylen besprochenen sind, ohne daß sie natürlich diesen genau analog zusammengesetzt zu sein brauchen. Spezielle Verhältnisse treten insofern ein, als das Acetylen, wie ja auch in anderen Fällen, hier zugleich reduzierend wirkt. Für die Aufstellung einer Konstitutionsformel wäre es wünschenswert, das Verhältnis zwischen Mercuro- und Mercuriquecksilber zu bestimmen, doch erscheint dieses als vergebliches Bemühen, weil bekanntlich Calomel beim Erhitzen mit Salzsäure insbesondere bei Luftzutritt ziemlich rasch verändert wird. Doch wird natürlich in einer Konstitutionsformel der Mercurogehalt zu berücksichtigen sein. Als wahrscheinlichste Formel ergibt sich hiernach:

$$C_2Hg.HgCl_2.HgCl.H_2O.$$

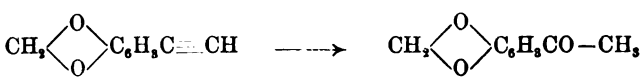
Diese Formulierung weicht von der Biltzschen Bruttoformel nur um ein Wasserstoffatom ab, was in den Analysen natürlich nicht zum Ausdruck kommen kann.

Man könnte übrigens im Zweifel sein, ob das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid überhaupt eine einheitliche Verbindung und nicht vielmehr ein Gemenge ist. Doch halten wir letzteres für unwahrscheinlich gegenüber der Tatsache, daß die von verschiedenen Beobachtern, Keiser, Biltz und Mumm, Hofmann und uns ermittelten Werte für den Quecksilbergehalt untereinander genügend übereinstimmen,

Digitized by Google

wenn man die Schwierigkeiten dieser Analysen in Betracht zieht.

Aus unseren Beobachtungen ergibt sich jetzt auch eine Erklärung für die Kutscheroffsche Reaktion, d. h. für die Umwandlung der Acetylene in Acetaldehyd bzw. in Ketone. Offenbar handelt es sich bei der verschiedenen Fähigkeit der Acetylene, Wasser aufzunehmen, nur um *Unterschiede in der Geschwindigkeit* der Wasseraddition. Besonders deutlich zeigt dies ein Vergleich von Phenylacetylen mit Piperonylacetylen. Phenylacetylen läßt sich durch Wasser allein kaum, und bei Gegenwart von Salzsäure nur schwierig und langsam in Acetophenon umwandeln. Kocht man dagegen Piperonylacetylen nur ganz kurze Zeit mit Salzsäure, so fällt beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen des Acetopiperons aus:



und es läßt sich unverändertes Acetylen gar nicht oder kaum noch nachweisen. Dieser letzte Versuch zeigt also in besonders drastischer Weise, daß die Neigung der Acetylene, Wasser anzulagern, nur graduell von Fall zu Fall wechselt. Nun ist es einleuchtend, daß bei der Zersetzung dieser Quecksilberverbindungen das im Molekül schon gebundene oder im Moment der Zersetzung aus HgO entstehende Wasser die Umwandlung des primär zurückentstehenden Acetylens in Aldehyd außerordentlich beschleunigen wird und mehr beschleunigen wird, als ein von außen neu hinzutretendes Wassermolekül.

Die Resultate dieser Versuche haben unseres Erachtens für die Chemie der mercurierten organischen Verbindungen ein weiter gehendes Interesse. Man hat sich in den letzten Jahren daran gewöhnt, die Mercurierung von organischen Verbindungen, d. h. den Ersatz von Wasserstoff durch Quecksilber für eine sehr leicht erfolgende Substitution anzusehen. *Aus dem Verhalten der oben beschriebenen Quecksilberverbindungen ist nun ersichtlich,*

Digitized by Google

daß Quecksilber sehr fest in komplexer Form, d. h. unter Versagen normaler Quecksilberreaktionen gebunden sein kann, ohne daß es direkt an Kohlenstoff als Substituent von Wasserstoffatomen gebunden zu sein braucht. Weiter ergibt sich: Es ist nicht zulässig, aus der Natur der quecksilberfreien Spaltungsprodukte solcher mercurierter Verbindungen zu schließen, daß erstere — in mercurierter Form — schon in der mercurierten Verbindung präexistieren. Natürlich soll die Existenz von Alkyl-Quecksilber-Halogenverbindungen nicht überhaupt bestritten werden. Indessen erhebt sich doch die Frage, ob nicht unter den zahlreichen mercurierten Verbindungen, die man kennt, sich manche finden dürften, welche die Konstitution von Anlagerungsverbindungen nach Art der oben beschriebenen besitzen. Die hier in Betracht kommenden Möglichkeiten zeigen nämlich in den Prozentzahlen gegenüber den Formeln mit Quecksilberkohlenstoffbindung häufig so geringe Abweichungen, daß durch die Analyse allein eine Entscheidung nicht getroffen werden kann. Die Halogenverbindungen des Quecksilbers besitzen offenbar ein enormes Anlagerungsvermögen gegenüber zahllosen Substanzen. Diese Mannigfaltigkeit wird noch bedeutend erhöht dadurch, daß auch den Quecksilberoxyhalogeniden, wie aus den vorstehenden Versuchen ersichtlich ist, ein solches hervorragendes Anlagerungsvermögen zukommt.

Experimentelles.

Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid.

Die äußeren Erscheinungen der Reaktion sind schon oben beschrieben. Zur Darstellung des Mercurierungsproduktes wurden bei einem ersten Ansatz 0,5 g Phenylacetylen in eine Lösung von 2,4 g Quecksilberchlorid (1.8 Mol.) in 40 ccm Wasser gegeben und die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit auf 47—50° erwärmt. Nachdem sich der Niederschlag klar abgesetzt hatte, filtrierte man und wusch sorgfältig mit Wasser, bis im Filtrat weder Quecksilber noch Chlor mehr nachzuweisen war. Dann

Digitized by Google

wurde die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Präparat I).

0,3894 g gaben 0,1905 CO_2 und 0,0410 H_2O.
0,2652 g „ 0,1291 CO_2 „ 0,0216 H_2O.
0,2924 g „ 0,2408 HgS.
0,2180 g „ 0,1764 HgS.

Gef.: C 13,34 H 1,188 Hg 70,96
C 13,28 H 0,911 Hg 69,72

Bei einem zweiten Ansatz wurden 0,56 g Phenylacetylen mit 3,3 g Quecksilberchlorid (2,2 Mol.) und 450 ccm Wasser in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen 5 Stunden auf 48° erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Präparat II).

0,4364 g gaben 0,2205 CO_2 und 0,0474 H_2O.
0,4374 g „ 0,2174 CO_2 „ 0,0391 H_2O.
a) 0,1954 g „ 0,1618 HgS.
b) 0,2503 g „ 0,2056 HgS.
c) 0,1662 g „ 0,1380 HgS.
d) 0,2625 g „ 0,2188 HgS.

Gef.: C 13,78 H 1,21 Hg a) 71,24 c) 71,55
C 13,56 H 1,00 Hg b) 70,78 d) 71,82

Bei einem dritten Ansatz wurden 1,5 g Phenylacetylen mit 11,4 g Quecksilberchlorid (2,9 Mol.) in 1000 ccm Wasser in eine gut schließende Flasche gegeben und das Reaktionsgemisch 5 Stunden unter häufigem Schütteln auf 50° erwärmt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser wurde diesmal mit Alkohol und Äther nachgewaschen (Präparat III).

0,2243 g gaben 0,1095 CO_2 und 0,0284 H_2O.
a) 0,3821 g „ 0,3210 HgS.
b) 0,3791 g „ 0,3158 HgS.
c) 0,3477 g „ 0,2902 HgS.

Gef.: C 13,31 H 1,417 Hg a) 72,39 b) 71,78 c) 71,92.

In einem vierten Ansatz wurden 10,2 g Phenylacetylen mit 81,4 g Quecksilberchlorid (3 Mol.) in 2 Liter Wasser wie oben behandelt. Der Niederschlag wurde

Digitized by Google

mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 62 g (Präparat IV).

0,2893 g gaben 0,1458 CO_2 und 0,0293 H_2O.
0,3540 g „ 0,2937 HgS.
0,4143 g „ 0,3441 HgS.
0,5545 g „ 0,2898 AgCl.
0,5470 g „ 0,2869 AgCl.

Gef.:	C 13,74	H 1,133	Hg 71,49	Cl 12,97
			Hg 71,57	Cl 12,91

Die Analyse dieser Substanz bietet nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten.

Am leichtesten auszuführen ist die Bestimmung des Kohlenstoffs, wie ja auch die gute Übereinstimmung der Analysenzahlen zeigt. Die Substanz wurde mit Bleichromat verbrannt, das Quecksilber durch ein zwischen Verbrennungsrohr und Chlorcalciumapparat eingeschaltetes **U**-Rohr zurückgehalten. Das Wasser wurde mit heißen Kacheln sehr sorgfältig durch das **U**-Rohr getrieben. Dabei kann allerdings der Wasserstoff durch Spuren von Quecksilber, die etwa in den Chlorcalciumapparat gelangen, etwas zu hoch werden. Dieser Übelstand ist aber nicht von Bedeutung, weil bei dem hohen Molekulargewicht der Substanz die Wasserstoffzahlen für die Ermittlung der Zusammensetzung kaum einen Anhaltspunkt geben.

Erheblich größere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Quecksilbers. Bei dem hohen Quecksilbergehalt fällt ein sonst bedeutungsloser analytischer Fehler schon ins Gewicht, zumal bei dem ungünstigen Verhältnis zwischen Quecksilbersulfid und Quecksilber fast der ganze analytische Fehler in das Resultat mit eintritt. Man darf deshalb nicht zu kleine Substanzmengen für die Quecksilberbestimmungen verwenden. Hierbei macht sich jedoch alsbald ein anderer Übelstand bemerkbar. Führt man, was sich schließlich als das Zweckmäßigste erwies, die Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure aus, so ist zu befürchten, daß bei Anwendung größerer Mengen quecksilberhaltige Harze entstehen und beim Filtrieren

Digitized by Google

zurückbleiben, oder aber, daß organische Substanz dem nachher auszufällenden Quecksilbersulfid beigemengt ist. Es erwies sich in der Folge auch nicht als besonders vorteilhaft, diesen Übelstand dadurch ausscheiden zu wollen, daß man die Zersetzung der Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Schießrohr ausführte. Einerseits ist es auch hierbei schwierig, sicherzugehen, ob eine vollständige Verbrennung der organischen Materie eingetreten ist, andererseits ist für die Ausfällung des Quecksilbers als Sulfid die Gegenwart der Salpetersäure und ihrer Zersetzungsprodukte außerordentlich störend. Man hat in diesem Fall damit zu rechnen, daß dem Quecksilbersulfid mehr oder weniger erhebliche Mengen von Schwefel beigemengt sind, und es ist nicht mit völliger Sicherheit zu übersehen, ob es gelingt, denselben durch Schwefelkohlenstoff vollständig zu entfernen. Als zweckmäßigstes Verfahren ergab sich schließlich, die Substanz durch Erhitzen mit konz. Salzsäure zu zerlegen, dann zu filtrieren, um Trübungen, die von organischer Materie herrühren, zurückzuhalten, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu fällen und das auf einen Goochtiegel filtrierte Quecksilbersulfid mit Schwefelkohlenstoff zu reinigen, was am zweckmäßigsten nach Treadwell[1]) durch Extrahieren unter Rückfluß geschieht.

Es erklärt sich hieraus, daß die Bestimmungen des Quecksilbers untereinander etwas größere Abweichungen zeigen, als sie sonst bei einfachen anorganischen Quecksilberbestimmungen aufzutreten pflegen. In den im nachstehenden mitgeteilten Varianten der Ausführung dieser Quecksilberbestimmungen spiegeln sich die oben kurz zusammengefaßten Erfahrungen wider.

Die Quecksilberbestimmungen von I sind durch Kochen mit verdünnter Salzsäure ausgeführt, ebenso die Bestimmungen II, a und b. II c und d wurden durch Zersetzung mit 28 prozentiger Salzsäure im Schießrohr

[1]) Anal. Chem. II, 124 (4. Aufl.) 1907.

Digitized by Google

bei 160° ausgeführt. Bei III a und b wurde mit konz. Salzsäure im Schießrohr bei 160° zersetzt. In allen diesen Fällen ist das Quecksilbersulfid nicht mit Schwefelkohlenstoff gewaschen worden. Bei III c wurde mit rauchender Salpetersäure im Schießrohr behandelt und das Schwefelquecksilber mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Analysen von IV wurden durch Kochen mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler und Waschen des Quecksilbersulfids mit Schwefelkohlenstoff ausgeführt.

Auch die Chlorbestimmungen bieten eine besondere Komplikation: anfänglich versuchte man dieselben nach Carius auszuführen, erhielt aber stark voneinander abweichende Resultate. Beim Suchen nach der Fehlerquelle ergab sich, daß das anwesende Quecksilbersalz erhebliche Mengen Chlorsilber in Lösung zu halten vermag, was sich dann auch durch ältere, anscheinend wenig beachtete Literaturangaben[1]) bestätigt fand. Durch diese Schwierigkeit erklärt sich wohl auch die eigentümliche Tatsache, daß in der umfangreichen Literatur über Quecksilber und Halogen enthaltende organische Verbindungen nur äußerst wenig Chlorbestimmungen zu finden sind.

Nachdem dies erkannt war, wurde die Kalkmethode zur Bestimmung des Chlors angewandt, und zwar in der Form, daß man das bei der Zersetzung frei werdende Quecksilber durch möglichst vollständiges Herausdestillieren von der halogenhaltigen Kalkmasse trennte. Hierzu wurde die Kalkschicht in dem am einen Ende zugeschmolzenen Verbrennungsrohr durch einen Asbeststopfen fixiert und nach dem Erkalten der vordere, das herausdestillierte Quecksilber enthaltende Teil des Rohres abgeschnitten. Darauf wurde der Kalk wie sonst durch Wasser und vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure zur Lösung gebracht, von der abgeschiedenen Kohle und etwaigen Spuren von Quecksilber filtriert und mit Silbernitrat ge-

[1]) Bromsilber verhält sich ähnlich; vgl. Gmelin-Kraut III, 937, 945 (1875). Wackenroder, diese Annalen 41, 317 (1842). Liebig, diese Annalen 81, 128 (1852).

Digitized by Google

fällt. Falls man vorsichtig ansäuert, gelangt bei diesem Verfahren gar kein Quecksilber in die Lösung hinein, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, bei welchem man längere Zeit Schwefelwasserstoff einleitete, ohne jedoch eine Fällung zu erhalten.

Aus den vorstehenden Analysen ergibt sich, daß das Atomverhältnis von C : Hg : Cl = 8 : 2,5 : 2,5 ist.

Die im theoretischen Teil näher begründete Konstitutionsformel I $(C_6H_5C{=}C)_2Hg.2HgCl_2.HgO.Hg{<}^{Cl}_{OH}$ entspricht der Bruttoformel $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$, die weniger wahrscheinliche Formel II $(C_6H_5C{-}CH)_2.2HgCl_2.2HgO.Hg{<}^{Cl}_{OH}$ der Bruttoformel $C_{16}H_{13}Hg_5Cl_5O_3$.

Die berechneten Prozentzahlen sind:

	für $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$ (I)	$C_{16}H_{13}Hg_5Cl_5O_3$ (II)
C	13,59	13,42
H	0,785	0.916
Hg	70,80	69,91
Cl	12,55	12,40

Die Übereinstimmung der oben mitgeteilten Analysenresultate mit der Formel I $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$ ist, zumal wenn man die Schwierigkeit der Analysen in Betracht zieht, eine völlig ausreichende. Über das Atomverhältnis zwischen Kohlenstoff, Quecksilber und Chlor kann kein Zweifel sein. Außerdem wird es auch noch durch die Bestimmung der bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid frei werdenden Salzsäure (vgl. unten) vollauf bestätigt.

Die Substanz wird von Natronlauge und ebenso von Ammoniak in der Kälte nicht angegriffen. Man erhält weder Mercuri- noch Mercurofällungen. Beide treten selbst beim Erwärmen im Wasserbad und sogar beim Aufkochen im Reagensglas nicht auf. Schwefelammonium scheidet sofort Quecksilbersulfid ab. Mit Salzsäure gekocht geht die Substanz in Lösung und zeigt deutlich den Geruch nach Acetophenon neben dem nach Phenyl-

Digitized by Google

acetylen. Die salzsaure Lösung gibt mit Natronlauge sowohl wie mit Ammoniak reine Mercurifällungen.

Zur Bestimmung der bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid frei werdenden Salzsäure wurden 0,2475 g Phenylacetylen in einem Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Glasstöpsel abgewogen und das Röhrchen in eine Lösung von 2 g Quecksilberchlorid (3 Mol.) in 200 ccm Wasser geworfen. Das Reaktionsgefäß, eine 500 ccm-Flasche mit gut schließendem eingeschliffenen Stopfen, wurde sofort verschlossen und der Stopfen mit Draht versichert. Darauf wurde durch Schütteln das Wägeröhrchen zertrümmert und das Gemisch unter häufigem Schütteln 5 Stunden in ein Bad von 50° gehängt. Dieses vorsichtige Arbeiten ist wegen der großen Flüchtigkeit des Phenylacetylens unbedingt nötig.

Der Flascheninhalt, mit Methylorange als Indicator titriert (Phenolphthalein reagiert mit Quecksilbersalzen), verbrauchte 59,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; berechnet für $2^1/_2$ Mol. HCl: 60,66 ccm.

Bei einem zweiten Versuch verbrauchten 0,2340 g Phenylacetylen und 2 g Quecksilberchlorid in 200 ccm Wasser, nach dreistündigem Erwärmen titriert, 56,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH; berechnet für $2^1/_2$ Mol. HCl: 57,35 ccm.

Es wurde noch ein Kontrollversuch angestellt, der zeigen sollte, ob sich unter den angewandten Konzentrationsverhältnissen eine gegebene Menge Salzsäure in einer Quecksilberchloridlösung zurücktitrieren läßt. 1,5 g Quecksilberchlorid wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 50,0 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure zugegeben. Beim Zurücktitrieren wurden 50,3 ccm gefunden. Die Titration wird also durch das anwesende Quecksilberchlorid nicht gestört.

Spaltung des Einwirkungsproduktes von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid.

35 g des Mercurierungsproduktes wurden mit etwas Alkohol angefeuchtet, mit 150 ccm verdünnter Salzsäure

Digitized by Google

übergossen und sofort der Dampfdestillation unterworfen. Schon nach wenigen Minuten war bis auf einen kleinen harzigen Rest die Substanz vollständig gelöst und es destillierte ein Öl über. Im Laufe der Operation wurden zweimal je 20 ccm konz. Salzsäure nachgegeben. Als kein Öl mehr überging, wurde die Wasserdampfdestillation abgebrochen und das Destillat ausgeäthert. Die mit geschmolzener Pottasche getrocknete Ätherlösung wurde abgedunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Unter 16—17 mm Druck gehen bei 55° anfangend und bis 82° steigend 0,9 g einer farblosen Flüssigkeit über, die durch den Geruch und namentlich durch die Reaktion mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung als Phenylacetylen identifiziert wurde. Eine zweite ebenfalls farblose Fraktion ging bei 86—91° über und wog 4,1 g. Sie gab mit Kupferchlorür noch schwache Phenylacetylenreaktion, der Geruch ließ aber darauf schließen, daß die Fraktion zum größten Teil aus Acetophenon bestand. Zur Identifizierung wurde das Oxim dargestellt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt von 59° zeigte.

Die Ausbeute an Spaltungsprodukten entspricht nahezu der Theorie, da unter Zugrundelegung der aus den Analysen abgeleiteten Formel $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$ aus 35 g Quecksilberverbindung 5,0 g Phenylacetylen bzw. 5,9 g Acetophenon bei vollständiger Umwandlung in das Keton zu erwarten waren, während 5,0 g an Phenylacetylen + Keton gewonnen wurden. Der Rest kommt auf geringe Mengen von Harz, die bei der Spaltung entstehen, auf den kleinen Rückstand bei der Destillation und unvermeidliche Verluste.

Phenylacetylen läßt sich jedoch nur dann bei der Spaltung des Einwirkungsproduktes von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid fassen, wenn man dafür sorgt, daß es sofort nach seiner Abspaltung aus der Reaktionsflüssigkeit ausgetrieben wird, andernfalls erhält man ausschließlich Acetophenon, wie der folgende Versuch zeigt,

Digitized by Google

bei welchem absichtlich vor dem Abblasen der Spaltungsprodukte längere Zeit gekocht wurde. 8 g Phenylacetylen wurden mit 65 g Quecksilberchlorid in 1650 ccm Wasser $5^1/_2$ Stunden auf 50° erwärmt, der entstandene Niederschlag filtriert und mit Wasser sehr gründlich ausgewaschen. Das so bereitete Mercurierungsprodukt wurde mit 50 ccm verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, wobei noch zweimal je 50 ccm konz. Salzsäure nachgegeben wurden. Die Substanz geht unter Abscheidung eines Öles vollständig in Lösung, bei längerem Kochen scheidet sich aber etwas Harz ab. Nach 5 Stunden wurde die ganze Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, die Ätherlösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Derselbe geht unter 17 mm vollständig bei 90—90,5° über. Ausbeute 6,4 g. Das Destillat gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung keine Phenylacetylenreaktion und ist nach dem Siedepunkt reines Acetophenon.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylenquecksilber.

Phenylacetylenquecksilber $(C_6H_5C{=}{=}C)_2Hg$ wurde nach Nef[1]) dargestellt. In eine Lösung von 33 g Jodkali in 33 ccm Wasser und 25 ccm 10 prozentiger Natronlauge wurden 13 g Quecksilberchlorid eingetragen und bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Hierzu wurden unter kräftigem Umschwenken 5 g Phenylacetylen, gelöst in 50 ccm Alkohol, gegeben. Es fällt ein grauer Niederschlag aus, der sich rasch zu einem festen Klumpen zusammenballt. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Salz in schönen Krystallblättchen vom Schmelzp. 123—124° (Nef: 125°). Ausbeute 6,7 g.

3 g Phenylacetylenquecksilber wurden zu 12 g Quecksilberchlorid (3 Mol. $HgCl_2$ auf einen Acetylenrest), gelöst in 400 ccm Wasser, gegeben und die Mischung unter

[1]) Diese **Annalen 308**, 299 (1899).

Digitized by Google

häufigem Schütteln auf 50° erwärmt. Die Flüssigkeit wird sofort milchig getrübt und bald setzt sich eine weiße krystallinische Substanz ab, vermischt mit gelblichen Anteilen. Zufolge der mikroskopischen Untersuchung ist der weiße Anteil völlig umgewandeltes Produkt, während der gelbliche Teil ein Gemenge ist, in welchem neben geringen Resten unveränderter Krystalle von der charakteristischen Form des Phenylacetylenquecksilbers, viele blind und trübe gewordene, halb umgewandelte Krystalle des letzteren, umhüllt von fertigem Umwandlungsprodukt zu erkennen sind. Letzteres schließt, sobald eine größere Menge davon entstanden ist, die ursprünglichen Krystalle so fest ein, daß die weitere Umsetzung fast zum Stillstand kommt.

Bedeutend besser geht die Reaktion vonstatten, wenn man ein wenig Salzsäure zugibt, etwa so viel, wie bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid frei wird. Man erhält jetzt ein krystallinisches Produkt von einheitlicher Beschaffenheit, welches dem aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid direkt erhaltenen in seinem Aussehen unter dem Mikroskop und in seinem chemischen Verhalten völlig gleicht. Es gibt mit Natronlauge und Ammoniak in der Wärme keine Quecksilberreaktionen. Mit Schwefelammonium scheidet es sofort Schwefelquecksilber ab. Mit Salzsäure gekocht geht es in Lösung, wobei der Geruch nach Acetophenon und Phenylacetylen auftritt. Um die Identität mit dem aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid erhaltenen Produkt festzustellen, wurde der Quecksilbergehalt bestimmt. Die Substanz war mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich ausgewaschen, mit Äther dekantiert und im Vakuum getrocknet.

0,2557 g gaben 0,2130 HgS.

Gef.: Hg 71,78

Einwirkung von Brom auf das Mercurierungsprodukt des Phenylenacetylens. 1,1876 g der aus Quecksilberchlorid und Phenylacetylen dargestellten Verbindung wurden in

Digitized by Google

25 ccm Chloroform suspendiert und in Chloroform gelöstes Brom (Normalitätsfaktor: 0,09326) zugegeben. 18,0 ccm der Bromlösung entsprechen einem Atom Brom auf einen Acetylenrest, d. h. also 1 Br auf $^1/_2$ Mol. $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$. 4 At. Brom auf ein Acetylen werden glatt und momentan aufgenommen, ohne daß Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken wäre, was auch der oben aufgestellten Konstitutionsformel $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg.2HgCl_2.HgO.Hg{<}^{Cl}_{OH}$ entspricht, wenn, wie es wahrscheinlich, die Bromaddition an Phenylacetylen 2 Br beträgt, so daß Phenylacetylendibromid[1]) und $HgBr_2$ entstehen. Ob noch mehr Brom addiert wird, läßt sich nicht genau ermitteln, da noch weiteres Brom, aber viel langsamer, entfärbt wird, während zugleich Bromwasserstoffentwicklung auftritt. Das Brom wirkt also auch substituierend, wobei sich wohl die Quecksilbersalze als Halogenüberträger betätigen.

Bei der Bromierung treten allmählich seidenartig flimmernde Krystalle auf, die filtriert und mit Chloroform gewaschen wurden. Diese sind in Wasser und Alkohol auch beim Kochen schwer in Lösung zu bringen. Mit Natronlauge übergossen, geben sie sofort Quecksilberoxydreaktion, ebenso wenn man sie zuvor in Wasser löst. Sie enthalten sowohl Chlor wie Brom und sind also in der Hauptsache neben Resten organischer Substanz ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid, oder sie enthalten eventuell, was schwer festzustellen ist, Quecksilberchlorobromid HgClBr. Eine Probe, mit Alkohol gekocht, hinterläßt derartige Halogenverbindungen in schönen Nadeln. Die abfiltrierte Chloroformlösung hinterläßt beim Verdunsten einen Rückstand, der aus einem Gemenge organischer Bromverbindungen und Quecksilberverbindungen besteht. Von einer näheren Untersuchung, welche wegen der Bromwasserstoffentwicklung komplizierte Verhältnisse geboten hätte, wurde ab-

[1]) Vgl. Nef, diese Annalen **308**, 273 (1899).

Digitized by Google

gesehen, weil sie kein besonderes Interesse mehr hatte, nachdem das Mercurierungsprodukt bereits auf andere Weise als echtes Acetylenderivat charakterisiert war.

Einwirkung von Quecksilberbromid auf Phenylacetylen.

Bringt man Phenylacetylen in eine Lösung von überschüssigem Quecksilberbromid, so zeigen sich dieselben Erscheinungen, die bei der Reaktion mit Quecksilberchlorid besprochen wurden. Die erst weiße milchige Emulsion setzt bald einen krystallinischen, etwas gelblichen Niederschlag ab.

Für die Darstellung benötigt man wegen der Schwerlöslichkeit des Quecksilberbromids ein großes Flüssigkeitsvolumen. 0,99 g Phenylacetylen wurden zu 10,5 g Quecksilberbromid (3 Mol.) in 2 Liter Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gut verschlossen 6 Stunden auf 50° erwärmt. Hierbei ist wegen der großen Flüssigkeitsmenge zur Erzielung einer gleichmäßigen Reaktion ein besonders häufiges Durchschütteln nötig. Die Substanz wurde abfiltriert, sehr gründlich mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz ergab die Analyse folgende Resultate:

0,4091 g gaben 0,2166 CO_2 und 0,0347 H_2O.
0,4435 g „ 0,2371 CO_2 „ 0,0364 H_2O.
0,3049 g „ 0,2106 HgS.

Gef.: C 14,44 H 0,95 Hg 59,52
C 14,58 H 0,92

Bei einem weiteren Ansatz wurden 2,3 g Phenylacetylen mit 24,5 g Quecksilberbromid (3 Mol.) in 2 Liter Wasser 5 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 50 bis 60° erhitzt. Die Substanz wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,4156 g gaben 0,2081 CO_2 und 0,0312 H_2O.
0,4145 g „ 0,2090 CO_2 „ 0,0355 H_2O.
0,3323 g „ 0,2280 HgS.
0,4535 g „ 0,3118 HgS.

Digitized by Google

0,4660 g gaben 0,2723 AgBr.
0,3469 g „ 0,2018 AgBr.

Gef.:	C 13,66	H 0,84	Hg 59,25	Br 24,76
	C 13,75	H 0,96	Hg 59,24	Br 24,87

Die Quecksilberbestimmungen wurden bei dem ersten Präparat mit Salpetersäure im Schießrohr ausgeführt und der HgS-Niederschlag mit warmem Schwefelkohlenstoff gewaschen. Bei dem zweiten Präparat wurde die Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure bewirkt. Brom ist nach der Kalkmethode bestimmt. Im übrigen sei bezüglich der Analysen auf das bei der Chlorverbindung Gesagte verwiesen. Das zweite Präparat enthielt anscheinend Spuren von Quecksilberbromid beigemengt, worauf die etwas niedrigen Zahlen für Kohlenstoff hinweisen. Es rührt dies daher, daß die Substanz, mehr zufälliger- als beabsichtigterweise, nicht mit Äther ausgewaschen war.

Aus den analytischen Daten ergibt sich, daß das Atomverhältnis von C:Hg:Br = 8:2:2 ist. Die Konstitutionsformel $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg.2HgBr_2.HgO$ entspricht der Bruttoformel $C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O$, während die weniger wahrscheinliche Formel $C_6H_5C{\equiv}CH.HgBr_2.HgO$ der Bruttoformel $C_8H_6Hg_2Br_2O$ entspricht.

Ber. für	$C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O$	$C_8H_6Hg_2Br_2O$
C	14,35	14,16
H	0,75	0,89
Hg	59,80	59,01
Br	23,90	23,58

Die Übereinstimmung der oben mitgeteilten Analysenresultate mit der Formel $C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O$ ist ausreichend. Über das Atomverhältnis von Kohlenstoff, Quecksilber und Chlor läßt sie jedenfalls keinen Zweifel.

Das Einwirkungsprodukt von Quecksilberbromid auf Phenylacetylen gibt mit Natronlauge übergossen weder Mercuro- noch Mercurifällung. Auch mit Ammoniak tritt keine Veränderung ein. Selbst beim Erwärmen im Wasserbad und sogar beim Aufkochen im Reagensglas mit beiden Agenzien gibt das Produkt keine Quecksilber-

Digitized by Google

reaktion, weder in der Mercuri- noch in der Mercuroform. Von Schwefelammonium wird es sofort zersetzt. Mit Salzsäure gekocht, löst sich die Substanz allmählich vollständig auf, wobei der Geruch des Acetophenons auftritt. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, von organischen Lösungsmitteln werden nur sehr kleine Mengen aufgenommen.

Da somit ein direktes Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln unmöglich ist, versuchten wir durch Auskochen mit organischen Lösungsmitteln in einem Extraktionsapparat unter Rückfluß eine größere Menge umzukrystallisieren. Es stellte sich jedoch heraus, daß es, um für die Analyse eine nur einigermaßen ausreichende Substanzmenge zu gewinnen, nötig ist, mehrere Tage ununterbrochen zu extrahieren. Das aus der Flüssigkeit auskrystallisierte Produkt zeigte dann, jedenfalls infolge der langen Einwirkung der Hitze, die Merkmale der Zersetzung, dagegen hatte die Substanz, welche extrahiert worden war, ihre Zusammensetzung nicht verändert, wie durch die Bestimmung des Quecksilbers festgestellt wurde. Die mit Chloroform in dieser Weise behandelte Substanz zeigte die folgenden Werte:

0,3880 g gaben 0,2698 HgS.
0,5248 g „ 0,3661 HgS.

Gef.: Hg 59,92 60,11

Dieser Versuch ist insofern noch von Interesse, als er zeigt, daß die einzelnen Bestandteile der Verbindung jedenfalls in chemischer Bindung aneinander darin enthalten sind. Noch wichtiger ist in letzterer Hinsicht das Verhalten der Substanz gegen Äther. Nef hat nämlich angegeben, daß Phenylacetylenquecksilber $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg$ in Äther spielend leicht löslich ist. Wir haben deshalb das Verhalten gegen Äther einer besonderen Prüfung unterworfen. 10 g der Bromquecksilberverbindung wurden in Äther suspendiert, energisch mit Äther durchgerieben, geschüttelt, wiederholt dekantiert und schließlich mit Äther gewaschen. Diese Operation wurde mehr-

Digitized by Google

fach wiederholt und nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium der Quecksilbergehalt bestimmt.

0,3461 g gaben 0,2421 HgS.
0,3068 g „ 0,2167 HgS.

Gef.: Hg 60,28 60,86

Das Verhalten gegen Äther beweist speziell, daß, wenn die Konstitutionsformel $(C_6H_5C{=}C)_2Hg.2HgBr_2.HgO$ richtig ist, der Bestandteil $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg$ jedenfalls in chemischer Verbindung mit den übrigen Bestandteilen darin enthalten ist.

In der gleichen Weise wurde auch die aus Phenylacetylen und Quecksilber*chlorid* erhaltene Substanz behandelt, welche ebenfalls in Wasser unlöslich und in organischen Solvenzien sehr schwer löslich ist. Wir versuchten zunächst, sie durch Extrahieren mit Äther umzukrystallisieren, aber auch hier wurden selbst bei tagelangem Kochen nur so kleine Mengen erhalten, daß auf weitere Fortsetzung dieser Versuche verzichtet werden mußte. Wichtig ist indessen wie oben die Feststellung, daß die Verbindung von Äther nicht verändert wird. 10 g von Präparat IV (siehe oben) wurden in Äther suspendiert, energisch mit Äther durchgerieben und geschüttelt, darauf filtriert und mit Äther gewaschen. Nach Wiederholung dieser Operation wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,2505 g gaben 0,2086 HgS.
0,2210 g „ 0,1809 HgS.

Gef.: Hg 71,75 70,53

Aus diesen Versuchen geht wiederum deutlich hervor, daß auch der aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid erhaltene Körper nicht etwa eine Beimengung von Phenylacetylenquecksilber enthalten hat. Übrigens würde sich in beiden Fällen eine solche Beimengung an den charakteristischen Formen des Phenylacetylenquecksilbers unter dem Mikroskop leicht haben erkennen lassen. Auch in diesem Falle ist also das in der Kon-

Digitized by Google

stitutionsformel $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg \,.\, 2\,HgCl_2 \,.\, HgO \,.\, Hg{<}^{Cl}_{OH}$ auftretende Phenylacetylenquecksilber im Gesamtmolekül chemisch gebunden. Die Versuche beweisen zugleich, daß auch das nach der letztgenannten Konstitutionsformel bzw. nach $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg.2HgBr_2.HgO$ in der Substanz gebundene Quecksilberchlorid bzw. Quecksilberbromid wirklich an die übrigen Bestandteile chemisch gebunden ist.

Spaltung des Einwirkungsproduktes von Quecksilberbromid auf Phenylacetylen.

35 g des aus Phenylacetylen und Quecksilberbromid erhaltenen Produktes wurden am Rückflußkühler mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, es trat jedoch keine Reaktion ein. Erst als 10 ccm konz. Salzsäure zugegeben wurden, löste sich die Substanz unter Abscheidung eines Öles. Das Reaktionsgemisch wurde sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis alles Öl überdestilliert war. Aus der erkalteten Flüssigkeit im Destillationskolben krystallisiert viel Quecksilberbromid in schönen Nadeln aus neben einer ziemlichen Menge Harz. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Unter 17 mm Druck ging von 78° an eine wasserhelle Flüssigkeit über, der Hauptanteil zwischen 83 und 85°. Diese Fraktion (1,9 g) ist zufolge Geruch und Reaktion mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung Phenylacetylen. In Eis-Kochsalzmischung gekühlt wird sie nicht fest. Bei 85° wurde die Vorlage gewechselt. Bis 89° gingen noch 1,4 g einer ebenfalls farblosen Flüssigkeit über. Dieser letztere Anteil gibt nur noch sehr schwache Phenylacetylenreaktion, riecht stark nach Acetophenon und wird, in Eis gekühlt, sofort fest. Er schmilzt bei 17—18° (Acetophenon: 20°). Zur Identifizierung wurde das Oxim dargestellt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus

Digitized by Google

Wasser den Schmelzp. 58—59° zeigte (Acetophenonoxim: 59°).

Bezüglich der Ausbeute an Spaltungsprodukten ist zu bemerken, daß aus den angewandten 35 g gemäß der Formel $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg.2HgBr_2.HgO$ 5,3 g Phenylacetylen oder bei vollständiger Umwandlung 6,3 g Acetophenon zu erwarten waren, während 3,3 g an Phenylacetylen + Keton gewonnen wurden. Das Fehlende kommt auf Verharzung, Destillationsrückstand und unvermeidliche Verluste.

Einwirkung von Brom auf das Produkt aus Phenylacetylen und Quecksilberbromid. 0,1429 g wurden mit 100 ccm trocknen Chloroforms übergossen und unter Kühlung in Eis-Kochsalzmischung rasch 42,9 ccm $^n/_5$-Brom in Chloroform zugesetzt. 43,4 ccm entsprechen 4 At. Brom auf 1 Acetylenrest. Nachdem einige Minuten innerhalb der Kältemischung geschüttelt worden war, wurde zur Prüfung auf Bromwasserstoff ein lebhafter Strom trockner Kohlensäure durch die Flüssigkeit gejagt. Bromwasserstoff wurde jedoch nicht bemerkt. Es ergibt sich also wie bei der Chlorverbindung, daß mehrere Atome Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen werden, was wiederum der aufgestellten Konstitutionsformel $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg.2HgBr_2.HgO$ entspricht. Jedoch macht die bei weiterem Bromzusatz bald eintretende Bromwasserstoffentwicklung eine genaue Bestimmung des addierten Broms unmöglich.

Aus der grünlich gewordenen Lösung fällt ein weißer, schwerer Niederschlag von Quecksilberbromid aus.

Auf eine Untersuchung des Verdunstungsrückstandes wurde verzichtet, weil die Bromierung ursprünglich in der Absicht ausgeführt war, die aus Phenylacetylen und Quecksilberbromid gewonnene Substanz hierdurch als echte Acetylenverbindung zu charakterisieren, inzwischen aber direkte Abspaltung von Phenylacetylen aus der Verbindung gelungen war.

Digitized by Google

Versuche mit Piperonylacetylen.

Piperonylacetylen wurde nach den Angaben von Manchot und Oltrogge[1]) dargestellt. Es ging bei 105—115° unter 13 mm Druck über (M. u. O. 118—125°, 20 mm). Zu der früheren Beschreibung sei hier noch nachgetragen, daß Piperonylacetylen beim Abkühlen mit Eis-Kochsalzmischung zu derben plattigen Krystallen erstarrt, welche bei 26—27° schmelzen.[2])

Piperonylacetylen verhält sich gegen Quecksilberchlorid und -bromid analog wie Phenylacetylen. Doch haben wir uns hier mit der qualitativen Prüfung begnügt, weil die Spaltung mit Salzsäure insofern ergebnislos blieb, als hierbei kein Acetylen, sondern nur Acetopiperon $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3-CO-CH_3$ erhalten wurde. Doch bietet die Ursache der letzteren Erscheinung ein gewisses Interesse. Sie besteht nämlich darin, daß Piperonylacetylen beim Erhitzen mit Salzsäure außerordentlich glatt Wasser addiert. Man braucht es nur im Reagensglas mit verd. Salzsäure aufzukochen, um beim Abkühlen sofort die Krystalle des Acetopiperons zu erhalten. Als 0,5 g Piperonylacetylen mit verd. Salzsäure etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht waren, erfüllte sich beim Abkühlen die ganze Flüssigkeit mit Krystallen, und Acetylen war nicht mehr nachzuweisen. Aus diesem Grunde gelang auch Feuerstein und Heimann[3]) die Darstellung des Piperonylacetylens überhaupt nicht, so daß sie sich mit der Analyse eines Silbersalzes begnügen mußten. Übrigens ist auch dieses

---

[1]) Diese Annalen **387**, 286 (1912).

[2]) Phenylacetylen bleibt unter diesen Bedingungen flüssig. Eine innerhalb eines Grades aufgefangene Fraktion (49—50°, unter 14—16 mm) erstarrte in Aceton-Kohlensäuremischung zu einer weißen Masse, welche in einem Bad von Alkohol langsam erwärmt, bei — 48° erweichte, bei — 43° milchig und bei — 40° klar geschmolzen war.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1471 (1901).

Digitized by Google

Silbersalz von ihnen nicht völlig sichergestellt. Denn, wie wir beim Zusammenstellen dieser Versuche zufällig bemerken, entsprechen die von Feuerstein und Heimann gefundenen sowohl, wie die für die Formel $C_9H_5O_2Ag$ berechneten Prozente Ag („gef. 39,53, ber. 39,84 Proz. Ag"), wenngleich sie untereinander stimmen, doch beide nicht dem richtigen Wert, für welchen sich vielmehr 42,65 Proz. Ag aus der gleichen Formel $C_9H_5O_2Ag$ berechnen.

Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberchlorid.

In Anwendung der von H. Biltz und Mumm gegebenen Vorschrift[1]) wurde durch eine Lösung von 25 g Quecksilberchlorid in 1000 ccm Wasser 5 Stunden Acetylen geleitet, das mit Natronlauge und Bleiacetat gewaschen war. Die erst milchige Trübung setzt sich bald als körniger Niederschlag zu Boden. Die Substanz wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen war, dann wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 22 g.

a) 0,2505 g gaben 0,2341 HgS.
b) 0,7906 g „ 0,7253 HgS.
c) 0,8519 g „ 0,7878 HgS.
d) 1,0526 g „ 0,9744 HgS.

Gefunden Hg: a) 80,53; b) 79,05; c) 79,68; d) 79,77.

Biltz und Mumm geben als Mittel von Keisers und ihren Analysen 79,29 Proz. Hg an, während K. A. Hofmann 80,08 Proz. Hg findet.

Bei der Ausführung der Analysen b, c, d wurde die Substanz zunächst behufs Oxydation des als Oxydul gebundenen Quecksilbers mit Chlorwasser übergossen, wobei sie sich rasch auflöst, und dann mit Salzsäure gekocht. Diese Analysen b, c, d stimmen mit den von den genannten Autoren angegebenen Zahlen überein;

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4419 (1904).

Digitized by Google

a ist etwas zu hoch, wohl weil hier zur Oxydation Wasserstoffsuperoxyd benutzt wurde, welches beim Einleiten von Schwefelwasserstoff noch nicht völlig zerstört war und Schwefel ausfällte, der sich durch Schwefelkohlenstoff nicht völlig entfernen ließ.

Bei der Darstellung dieser Substanz gelangte man etwas bequemer und rascher zum Ziel, wenn man das Acetylen aus einem Gasometer in das nach Verdrängung der Luft verschlossene Reaktionsgefäß eintreten ließ und dieses unter Acetylendruck auf der Schüttelmaschine schüttelte, wodurch ein etwas rascheres Absitzen des Niederschlages erzielt wurde.

Die Substanz wird mit Schwefelammonium schwarz und gibt mit Natronlauge oder Ammoniak übergossen sofort schwarze Mercurofällung. Kocht man sie mit verdünnter Salzsäure, so löst sich ein Teil unter Acetaldehydenentwicklung, es hinterbleibt aber ein unlöslicher Rückstand. Filtriert man, so gibt das Filtrat reine Mercurifällungen, der Rückstand Mercuroreaktionen. Beim Erwärmen mit Schwefelammonium ist neben Acetaldehyd und seinen Umwandlungsprodukten das Auftreten von Acetylen unverkennbar.

Einwirkung von Acetylenquecksilber auf Quecksilberchlorid.

Keiser[1]), welcher das Acetylenquecksilber C_2Hg zuerst beschrieben hat, gibt über die Konzentrations- und Mengenverhältnisse bei der Darstellung nichts an. Wir haben deshalb die Nefsche Vorschrift zur Darstellung von Phenylacetylenquecksilber auch hier angewendet. 33 g Jodkali wurden in 33 ccm Wasser gelöst, 25 ccm 10 prozentige Natronlauge und 13 g Quecksilberchlorid zugegeben und bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Beim Einleiten von Acetylen scheidet sich Acetylenquecksilber als ganz schwach gelblicher flockiger Körper ab, der filtriert, mit Wasser gewaschen und dann

[1]) Am. chem. Journ. **15**, 536 (1893).

Digitized by Google

noch sehr gründlich mit Wasser dekantiert wurde. Im trocknen Zustand ist das Salz stark explosiv. Mit Schwefelammonium übergossen, wird das Acetylenquecksilber sofort schwarz und entwickelt stürmisch Acetylen. Es enthielt eine Spur Jod.

Für die nachstehenden Versuche wurde das Salz wegen seiner explosiven Eigenschaften nicht getrocknet, sondern nach dem Auswaschen und häufigen, sorgfältigen Dekantieren mit Wasser feucht zur Anwendung gebracht.

In eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 400 ccm Wasser wurde etwa die Hälfte der nach obiger Darstellung bereiteten Substanz eingetragen, so daß auf 1 Mol. C_2Hg sicher ein Überschuß von mindestens 5 Mol. Quecksilberchlorid zur Anwendung kam. Das gelbliche explosive Salz verschwindet und es setzt sich sofort eine rein weiße Substanz ab. Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden geschüttelt war, wurde filtriert und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Die Substanz gibt starke Chlorreaktion und enthält, wie das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid Mercuri- und Mercurosalz. Mit Salzsäure entwickelt sie Acetaldehyd, mit Schwefelammonium neben Acetaldehyd und dessen Umwandlungsprodukten deutlich Acetylen. Nach ihrem Verhalten ist die Substanz also identisch mit dem oben beschriebenen Produkt aus Acetylen und Quecksilberchlorid. Die Analyse bestätigt dies. Die Substanz wurde im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Bestimmung des Quecksilbers mit Chlorwasser und Salzsäure zerlegt.

1,0096 g gaben 0,9440 HgS.
0,6367 g „ 0,5978 HgS.

Gef.:	Hg	80,57	80,91

Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberbromid.

Mit Quecksilberbromid reagiert Acetylen ebenso wie mit dem Chlorid. Eine Lösung von 10 g Quecksilberbromid in 1000 ccm Wasser wurde $5^1/_2$ Stunden unter

Digitized by Google

Acetylendruck geschüttelt. Der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag zeigt dasselbe Verhalten wie die entsprechende Chlorverbindung, weshalb auf die quantitative Untersuchung, von der nichts wesentlich Neues zu erwarten ist, verzichtet werden konnte. Erwärmt man die Substanz mit Salzsäure, so löst sie sich zum Teil und entwickelt Acetaldehyd. Filtriert man, so gibt das Filtrat mit Natronlauge oder Ammoniak reine Mercurifällungen, während der Rückstand sich als Mercuroverbindung erweist. Bei der Zersetzung mit Schwefelammonium tritt deutlich Acetylen neben Acetaldehyd und dessen Umwandlungsprodukten auf.

Eine Substanz von ganz gleichem Verhalten läßt sich auch hier gewinnen, wenn man vom Acetylenquecksilber C_2Hg ausgeht und dieses mit überschüssiger Quecksilberbromidlösung in Reaktion bringt. Wieder läßt sich in dem entstandenen Körper sofort Mercurosalz nachweisen. Mit Salzsäure gekocht, gibt er Acetaldehyd, mit Schwefelammonium neben Aldehyd Acetylen.

(Geschlossen den 16. Juli 1913.)

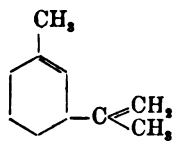
Digitized by Google

Über vom natürlichen Sylvestren abgeleitete Verbindungen;

von *W. N. Haworth*, *W. H. Perkin jun.* und *O. Wallach.*

[Eingelaufen am 31. Mai 1913.]

Für das natürlich vorkommende, optisch aktive (rechtsdrehende) *Sylvestren*, $C_{10}H_{16}$, und für das aus dem Carvon synthetisch dargestellte optisch inaktive *Carvestren* nimmt Baeyer chemische Identität an und er stellt für die Kohlenwasserstoffe die Konstitutionsformel



auf[1]), der gemäß das *Sylvestren* als das *Limonen* und das *Carvestren* als das *Dipenten* der *Meta-Reihe* anzusprechen ist.

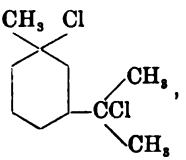
Daß das Sylvestren sich wirklich vom Meta-Cymol ableitet, konnte nach den Untersuchungen Baeyers keinem Zweifel mehr unterliegen. Ob die Lage der Äthylenbindungen aber der Annahme Baeyers wirklich entspricht, kann nicht als festgestellt gelten. Der Beweisführung stellen sich schon deshalb erhebliche Schwierigkeiten entgegen, weil in den natürlich vorkommenden Rohölen das Sylvestren immer mit gleichsiedenden Kohlenwasserstoffen vergesellschaftet ist. Man kann also das natürliche Sylvestren zwecks der Untersuchung nicht rein isolieren, ist vielmehr darauf angewiesen, das Terpen in Form des von Atterberg entdeckten[2]), bei 72° schmelzenden Dihydrochlorids, $C_{10}H_{16}.2HCl$, abzuscheiden und daraus nach einer der üblichen Methoden[3]) wieder zu regenerieren. Dabei erhält man, wie Wallach gezeigt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3488, 3491 (1894); 31, 1405 (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1202 (1877).
[3]) Wallach, Terpene und Campher S. 113.

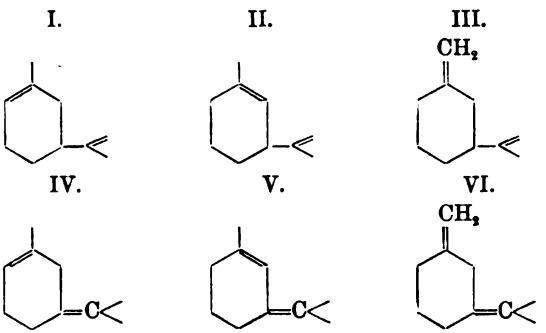
Digitized by Google

hat[1]), ein stark rechtsdrehendes Terpen, das man, seinem Verhalten nach, alle Ursache hatte als mit dem natürlichen Ausgangskohlenwasserstoff identisch anzusprechen.

Gibt man nun dem *Sylvestrendihydrochlorid* die Formel[2])



so erkennt man, daß sich (auch wenn die Möglichkeit weiterer Bindungsverschiebungen unberücksichtigt bleibt) durch Chlorwasserstoffabspaltung daraus immerhin *sechs verschiedene* Kohlenwasserstoffe ableiten lassen, nämlich



Für das *aktive* Sylvestren kommen die Formeln IV, V, VI aber von vornherein nicht in Betracht, weil Verbindungen, die diesen Formeln entsprechen, *optisch inaktiv* sein müßten. Es mag hier auch gleich hervorgehoben werden, daß man auch Formel III auf Grund der am Sylvestren beobachteten Eigenschaften als sehr unwahrscheinlich bezeichnen kann, und daß daher wesentlich zwischen Formel I oder II die Entscheidung zu treffen ist.

Die Beschaffung sylvestrenhaltigen Materials stieß

[1]) Diese Annalen **239**, 28 (1887).

[2]) Vgl. Journ. Chem. Soc. Tr., Perkin und Tattersall **91**, 408 (1907); Fischer und Perkin **93**, 1888 (1908). Perkin, Proc. **1910**, 26, 97.

Digitized by Google

früher auf Schwierigkeiten und die Abscheidung etwas größerer Mengen reinen Sylvestrendihydrochlorids war eine recht langwierige Arbeit, die Wochen und Monate in Anspruch nahm. Daher mußten seinerzeit die Untersuchungen mit verhältnismäßig recht kleinen Substanzmengen durchgeführt werden, wodurch wieder bedingt war, daß das etwaige Auftreten von Isomeren bei den durchgeführten Abwandlungen des Sylvestrendihydrochlorids der Aufmerksamkeit leicht entgehen konnte. Neuerdings haben nun Schimmel & Co. fabrikmäßig Sylvestrendihydrochlorid in etwas größerem Maßstab bereitet und für eine erneute wissenschaftliche Untersuchung gütigst zur Verfügung gestellt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, hier besonders dafür zu danken, da ohne jene Beihilfe die Durchführung der nachstehenden Versuchsreihen nicht möglich gewesen wäre. Diese knüpfen an ältere Wallachs an, nach denen man Terpendihydrochloride auf geeignetem Wege zu Kohlenwasserstoffen (Terpen), ungesättigten einatomigen Alkoholen (Terpineol) und zu Glykolen (Terpin) abwandeln kann.

A. Sylvestren aus Sylvestrendihydrochlorid (Schmelzp. 72°).

Wallach hat seinerzeit (a. a. O.) durch Chlorwasserstoff Abspaltung aus dem Chlorid reines Sylvestren herzustellen gesucht. Ein Präparat von ganz einheitlichem Siedepunkt wurde dabei nicht erhalten. Erst als eine größere Menge Chlorid (300 g) zur Verarbeitung kam[1]), gelang es durch fortgesetzte fraktionierte Destillation ein Präparat von folgenden Eigenschaften zu isolieren: Siedep. 175—176°, $d_{20} = 0{,}848$, $n_D = 1{,}47573$, $[\alpha]_D = +66{,}32$; Siedepunkt, Dichte und Brechungsexponent stimmten für dies Präparat so gut mit den entsprechenden physikalischen Konstanten des Limonens überein, daß das Sylvestren der Limonengruppe der Terpene zugerechnet

[1]) Diese Annalen **230**, 243 (1885); **239**, 28 (1887); **245**, 198 (1888); **252**, 149 (1889).

Digitized by Google

werden durfte. Die *höher siedenden* Anteile des aus dem Chlorid regenerierten Kohlenwasserstoffs *fanden damals keine Berücksichtigung.* Seitdem ist man zu der Überzeugung gekommen, daß wohl nie ganz einheitliche, ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten werden, wenn unter den eingehaltenen Bildungsbedingungen die Entstehung von Isomeren überhaupt möglich ist. Das hat sich namentlich auch bei näherer Untersuchung der Produkte gezeigt, die bei der Halogenwasserstoffabspaltung aus *Dipenten-* und *Terpinen*-dihalogeniden auftreten. Heute darf man a priori schließen, daß auch aus *Sylvestren*dihydrochlorid bei der Salzsäureentziehung kein einheitlicher Kohlenwasserstoff entstehen wird und das um so weniger, als bei den *meta*-Verbindungen die Möglichkeit der Bildung von Isomeren gegenüber den in der *para*-Reihe möglichen Fällen noch anwächst.

Durch eine neuerliche Untersuchung konnte nun auch ganz sichergestellt werden, daß das aus Sylvestrendihydrochlorid regenerierte Terpen $C_{10}H_{16}$ *nicht einheitlich* ist, sondern aus einem Gemisch von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen besteht, die man durch genügend häufige fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck partiell trennen kann.

Das Dihydrochlorid (Schmelzp. 72°) wurde durch vorsichtiges Erwärmen mit Dimethylanilin zerlegt, der entstandene Kohlenwasserstoff mit Dampf abgeblasen, das Destillat zur Entfernung mitgerissener Base mit kalter verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser und Kalilauge geschüttelt und schließlich über Natrium unter Anwendung eines Destillationsaufsatzes fraktioniert destilliert. Nach der dritten Destillation siedete die erste Fraktion bei 174—176° und zeigte im Dezimeterrohr $\alpha_D = +66{,}05°$. Bei weiter fortgesetzter Fraktionierung stieg die Drehungsintensität der ersten Fraktion an und erreichte nach zehnmaliger Destillation den Wert $[\alpha]_D = +83{,}18$ bei 18°. Diese Fraktion zeigte außerdem folgende Eigenschaften:

Digitized by Google

Siedep. 175° unter 751 mm, $d_{16} = 0{,}8479$, $n_D = 1{,}4760$
$M = 45{,}24$ (ber. für $C_{10}H_{16}$ [F.] = 45,24).

Diese Werte[1]) entsprechen also ganz genau den früher ermittelten (s. o.), abgesehen von der etwas höher gefundenen Rotation. Es ist aber zu bemerken, daß die Drehung des Kohlenwasserstoffs seinerzeit nur in Chloroformlösung bestimmt ist, jetzt mit dem unverdünnten Kohlenwasserstoff.

Die früher vernachlässigten *höher siedenden* Anteile des Kohlenwasserstoffs wurden nun auch einer Untersuchung unterworfen und bei der fraktionierten Destillation daraus ein unter 755 mm zwischen 182—184° siedender Anteil isoliert. Daß diese Fraktion aus reinem Kohlenwasserstoff bestand, ergab die Analyse:

0,1587 g gaben 0,5716 CO_2 und 0,1692 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,2	87,9.
H	11,8	11,8

Die physikalischen Eigenschaften dieser höher siedenden Fraktion waren folgende:

$d_{17} = 0{,}870$, $n_D = 1{,}4896$, $M = 45{,}16$, $[\alpha]_D = +45{,}42$.

Diese Fraktion gab beim Behandeln mit Eisessig-Salzsäure reichlich Sylvestrendihydrochlorid vom Schmelzpunkt 72°, verharzte aber schnell an der Luft und wurde beim Erhitzen mit Natrium von diesem angegriffen.

Vielleicht liegt ein dem *Terpinolen*[2]) entsprechender Kohlenwasserstoff von der oben gegebenen Formel IV oder V vor. Da eine solche Sylvestrenmodifikation

[1]) Das Sylvestren, dessen Konstanten kürzlich von Auwers bestimmt sind (Zeitschr. f. prakt. Chem. N. F. 82, 105 (1910), war wohl schwerlich ganz einheitlich. Die Tatsache, daß das Präparat glatt in das Dibromid zurückzuführen war, darf nicht als Kriterium der Reinheit betrachtet werden, denn die sechs verschiedenen, oben formulierten Terpene werden mit Halogenwasserstoff alle leicht dasselbe Dihalogenid liefern können.

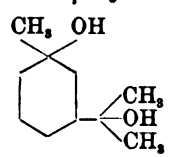
[2]) Für ein neuerdings nach der Vorschrift von Baeyer dargestelltes Terpinolen [Ber. d. d. chem. Ges. 27, 448 (1894)] wurde ermittelt: Siedep. 184°, $d_{16} = 0{,}873$, $n_D = 1{,}4757$.

Digitized by Google

optisch inaktiv sein und höhere Molekularrefraktion zeigen müßte, wäre allerdings noch eine starke Beimengung von einer anderen Modifikation (II oder I) anzunehmen.

Es sei hier eingeschaltet, daß der Versuch gemacht wurde, zu einem einheitlicheren Sylvestren durch Wasserabspaltung aus dem Sylveterpin oder Sylveterpineol zu gelangen, daß diese Versuche aber nicht günstig verliefen. Denn die hydroxylhaltigen Derivate des Sylvestrens zeigen die Neigung ein *Oxyd* (*Cineol*) zu bilden, das sich dem Kohlenwasserstoff beimengt, sehr ähnlich siedet und daher durch Destillation davon nicht zu trennen ist und die physikalischen Eigenschaften stark beeinflußt.[1]) Interessante Resultate wurden bei allerdings noch nicht genügend abgerundeten Versuchen erhalten, dem *Sylveterpineol* durch *Oxalsäure* Wasser zu entziehen. Dabei entsteht ein an der Luft schnell verharzendes, nur noch schwach aktives Produkt, das wahrscheinlich ein *Sylveterpinolen* enthält.

B. α- und β-Sylveterpin,



Bei der Umsetzung von Sylvestrendihydrochlorid mit wäßrigem Kali entsteht, wie schon vor längerer Zeit mitgeteilt wurde[2]), neben einem ungesättigten Alkohol (Sylveterpineol) ein Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Früher ist diese Verbindung nur in einer bei 136° schmelzenden Form isoliert worden. Es hat sich nachweisen lassen, daß gleichzeitig sich auch immer eine niedriger schmelzende viel löslichere Modifikation bildet. Man erhält sie, wenn

[1]) Ein (*d,l*)-*m*-Cineol haben auch Perkin und Tattersall bei ihren Versuchen zur Synthese von Carvestren bereits in Händen gehabt. [Journ. chem. Soc. Tr. **91**, 485, 503 (1907)].

[2]) Wallach, diese Annalen **357**, 73 (1907).

Digitized by Google

man das nach dem a. a. O. beschriebenen Verfahren gewonnene Rohterpin, das zunächst zwischen 50—60° schmilzt und unter 16 mm bei 144° siedet[1]), in Benzol löst und fraktioniert mit Ligroin fällt. Zunächst fällt die hochschmelzende α-Terpinmodifikation aus, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren auf 137—138° gebracht werden kann. Diese Verbindung ist *rechts*drehend und zeigt in Chloroformlösung $[\alpha]_D = +\ 27{,}74°$. Sie sublimiert leicht, schon bei Wasserbadtemperatur. Die in den ligroinhaltigen Laugen befindliche zweite, β-Terpinmodifikation ist sehr schwer rein zu erhalten und von hartnäckig anhaftenden, klebrigen Bestandteilen zu befreien. Nach möglichster Entfernung der α-Modifikation schmilzt die β-Form zwischen 70—75°. An verschiedenen Präparaten wurde beobachtet $[\alpha]_D = +\ 20{,}93°$ (in Chloroform) und $[\alpha]_D = +\ 18{,}48°$ (in Methylalkohol).

Beide Terpinmodifikationen entstehen auch, wenn man das ungesättigte Sylveterpineol, $C_{10}H_{17}OH$, einige Tage mit kalter verdünnter Schwefelsäure schüttelt.

8 g Sylveterpineol wurden bei einem Versuch mit 6 g Schwefelsäure und 600 ccm Wasser einige Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann mit Soda unter Abkühlung neutralisiert, nicht angegriffenes Terpineol durch Dampf abgeblasen und der Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine sirupöse Masse, die nach dem Anreiben mit Ligroin leicht erstarrt und aus der auf die erstbeschriebene Weise sowohl α- wie β-Sylveterpin isoliert werden kann.

Die Sylvestrenverbindungen, die als cis- und trans-Formen zu betrachten sind, zeigen also dasselbe Verhalten wie die Verbindungen der para-Reihe[2]) und müssen als die *aktiven* Formen der Carvestrenterpine aufgefaßt werden, die seinerzeit von Perkin und Tatter-

[1]) Die destillierte Masse erstarrt bei etwa 90°.

[2]) Vgl. diese Annalen **350**, 154, 155 (1908); **360**, 101 (1908).

Digitized by Google

sall aus Dihydrocarvestrenol[1]) und von Fisher und Perkin[2]) aus Dihydro-iso-carvestrenol mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurden und von denen die *cis*-Form bei 90° und die schon von v. Baeyer[3]) aus Carvestrendihydrobromid dargestellte *trans*-Form bei 126 bis 127° schmilzt.

6 g α-Sylveterpin wurden an gut wirkendem Kühler $^1/_4$ Stunde mit 3prozentiger Permanganatlösung (7,4 MnO_4K und 220 H_2O) gekocht und die entstandenen flüchtigen Produkte dann abdestilliert. Das erste Destillat gab sehr deutlich die Jodoformreaktion und lieferte in Berührung mit Phenylsemicarbazid ein bei 154—155° schmelzendes *Phenylsemicarbazon*. Damit ist bewiesen, daß bei der Oxydation aus dem Terpinmolekül *Aceton* abgespalten worden ist. Von den nicht erfolgreichen Versuchen vom Sylveterpin aus durch Wasserabspaltung zu reinem Sylvestren zu kommen, war oben schon die Rede.

C. Sylveterpineol (Sylvestrol), $C_{10}H_{17}OH$.

Diese Verbindung, die neben Sylveterpin und etwa 5 Proz. Kohlenwasserstoff beim Schütteln von Sylvestrendihydrochlorid mit wäßrigem Kali als Hauptprodukt entsteht[4]), siedet bei 214° und ist rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +45{,}9°$. Durch Oxydation mit verdünntem Permanganat läßt sich aus dem ungesättigten Alkohol, wie a. a. O. schon mitgeteilt wurde, ein *Glycerol* gewinnen, das bis dahin nur sirupös erhalten wurde. Beim Anreiben mit Ligroin und Stehen im Exsiccator wird die Verbindung zum Teil krystallinisch. Die von den öligen Anteilen durch Absaugen auf porösem Ton befreite feste Masse läßt sich aus Ligroin unter Zusatz von etwas Essigester umkrystallisieren und schmilzt dann bei 105°.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. Tr. **91**, 501 (1907).
[2]) Journ. Chem. Soc. Tr. **93**, 1889 (1908):
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3490 (1894).
[4]) Vgl. diese Annalen **357**, 74 (1907).

Digitized by Google

0,1170 g gaben 0,2740 CO_2 und 0,1130 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	63,77	63,79
H	10,72	10,96

Es muß vorläufig unentschieden bleiben, ob das flüssige und das feste Glycerol stereoisomere Formen derselben Verbindung sind, oder ob sie sich von isomeren Terpineolen ableiten. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Rohglycerol neben etwas *Keton* (Semicarbazon Schmelzp. 190—192°) von menthonartigem Geruch einen gegen 177° siedenden, cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff, der wohl zweifellos meta-Cymol ist.

Neben dem Glycerol treten bei der Oxydation des Sylveterpineols mit Permanganat andere Produkte auf, die einer etwas eingehenderen Besprechung bedürfen, da sie geeignet sind, auf die Konstitution des Terpineols Licht zu werfen.

Sylveterpineol wurde in Portionen von 6 g bei 0° mit 8,2 g Permanganat, gelöst in 300 g Wasser, unter Zugabe von Eisstücken durchgeschüttelt. Die Oxydation ist nach etwa einer Stunde beendet. Die filtrierte, mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (A) wurde mit Ammoniumsulfat ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb ein Öl[1]), das unter gewöhnlichem Druck bei 185—190° siedete und einen an Campher und Cyclohexanon erinnernden Geruch besaß.

0,1002 g gaben 0,2836 CO_2 und 0,0917 H_2O.

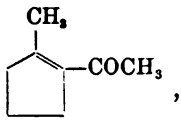
	Ber. für $C_9H_{12}O$	Gef.
C	77,4	77,8
H	9,7	10,1

Das in Alkohol schwerlösliche *Semicarbazon* der Verbindung schmolz bei 220°.

Die Vermutung, daß in dem Keton *Δ^1-1-Methyl-2-acetylcyclopenten*,

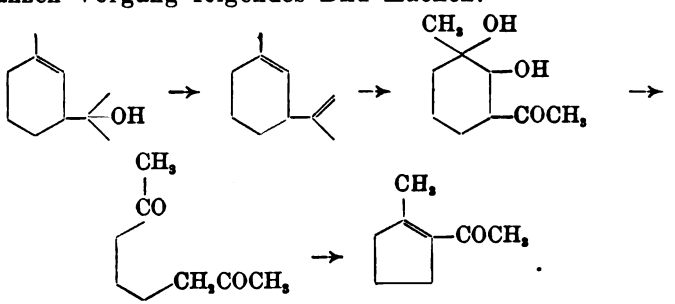
[1]) Beim Verdunsten des Äthers wurde das Auftreten niedrig schmelzender Krystallflocken beobachtet, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.

Digitized by Google



vorliegt, wird wesentlich durch die Tatsache gestützt, daß das *Semicarbazon* dieser auf anderem, synthetischen, Wege hergestellten Substanz und das der obigen Verbindung denselben Schmelzpunkt zeigen und daß beim Vermischen der beiden Semicarbazone eine Schmelzpunktsdepression nicht beobachtet werden konnte.

Die Bildung des Methylacetylcyclopentens läßt auf vorherige Entstehung von *Diacetylbutan* schließen, das unter Selbstkondensation jene Verbindung liefern kann.[1]) Wenn man im Sylveterpineol die Äthylenbindung in Stellung Δ^1 annimmt, so kann man sich von dem ganzen Vorgang folgendes Bild machen:



In den alkalischen, durch Ausschütteln mit Chloroform von dem oben erwähnten Glycerol befreiten Laugen befinden sich noch andere Produkte, von denen es einstweilen gelungen ist zwei zu isolieren, nämlich eine Säure (*Dioxyketosäure* (?)) und ein *Ketolacton*.

Der alkalische Rückstand von dem Dampfdestillat (A) wurde zuerst im Hagemannschen Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen, um neutrale Substanzen zu entfernen, dann mit Salzsäure angesäuert und weiter in demselben Apparat mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen wurde die ätherische Lösung abgedampft und

[1]) Siehe Marshall und Perkin, Journ. Chem. Soc. Trans. 57, 242 (1890).

Digitized by Google

der gelbe sirupöse Rückstand 2 Stunden auf 100° erhitzt, um soviel als möglich von der augenscheinlich vorhandenen Hydroxyketosäure in das zugehörige Lacton zu verwandeln. Dann wurde die ätherische Lösung des Produkts, um freie Säure zu entfernen, mit Sodalösung ausgeschüttelt, über Pottasche getrocknet und nach Entfernung des Äthers fraktioniert.

Das zum größten Teil unter 10 mm bei 175° siedende Produkt gab folgende Analysenresultate:

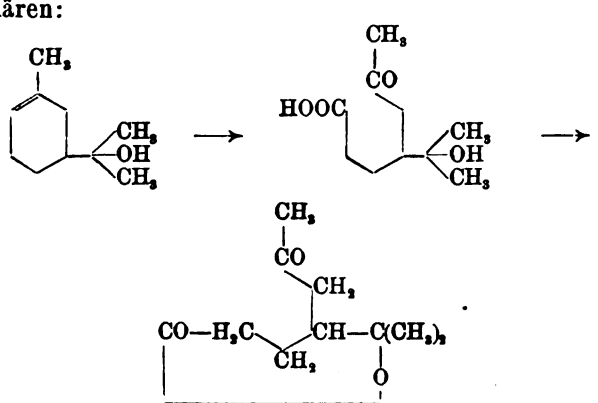
0,1077 g gaben 0,2570 CO_2 und 0,0874 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef.
C	65,2	65,1
H	8,7	9,0

Titration: 0,1434 g wurden in überschüssiger $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst und mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure zurücktitriert. Es wurde 0,0316 Natron verbraucht, während für die Absättigung des Ketolactons 0,0312 g erforderlich sein würden.

Die Anwesenheit der Acetylgruppe in dem Lacton wurde durch die Jodoformreaktion nachgewiesen.

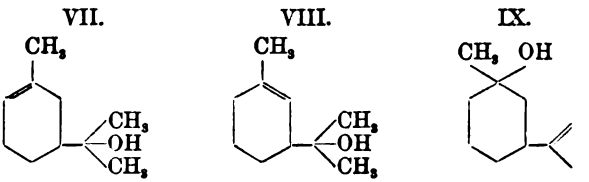
Der Übergang eines Sylveterpineols $C_{10}H_{17}OH$ in ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ würde seine vollständige Analogie in der bekannten entsprechenden Abwandlung des gewöhnlichen Terpineols finden[1]) und ließe sich unter der Annahme, daß im Sylveterpineol neben Δ^1- auch *Δ^6-m-Menthenol-8* enthalten ist, durch die Reaktionsfolge erklären:



[1]) Diese Annalen 275, 153 (1893).

Digitized by Google

Man käme nach den vorstehend mitgeteilten Beobachtungen zu dem Resultat, daß das Sylveterpineol ein Gemisch der beiden bindungsisomeren Formen VII und VIII vorstellt, denen vielleicht (?) in sehr geringer Menge



auch noch etwas von IX beigemischt sein könnte.

Bei der Reduktion eines Gemisches von I und II ist ein *einheitliches Dihydrosylveterpineol* zu erwarten. Daher ist die weitere Untersuchung auf diese Verbindung übertragen (s. unten).

Abbau vom Sylveterpineol zu m-Cymol.

Die Zugehörigkeit des Sylveterpineols zur m-Cymolreihe konnte durch folgenden sehr einfachen Versuch dargelegt werden.

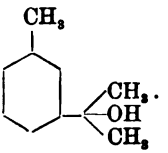
10 g Sylveterpineol wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit 3,3 ccm Brom versetzt. Dann wurde auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten begann eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung, die nach etwa einer Stunde ziemlich beendet schien. Es wurde aber noch einige Stunden weiter gekocht, dann mit Alkali neutralisiert und mit Wasserdampf der Kolbeninhalt so lange abgeblasen, als das übergehende Öl leichter als Wasser war. Das vom Destillat abgehobene Öl wurde dann bei 0° mit Permanganat bis zum Bestehenbleiben der Farbe geschüttelt, wieder mit Dampf abdestilliert und das übergegangene, vom Wasser getrennte Produkt über metallischem Natrium destilliert.

Es wurden 5,8 g eines zwischen 175—176° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der bei der Oxydation unter

Digitized by Google

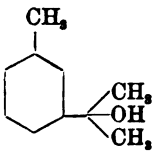
den von Wallach angegebenen Bedingungen[1]) m-Oxyisopropylbenzoesäure vom Schmelzp. 123—124° lieferte, also aus *m-Cymol* bestand.

D. Dihydrosylveterpineol,

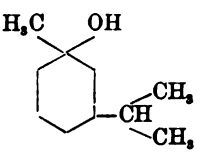


Schon an anderer Stelle ist mitgeteilt[2]), daß Sylveterpineol sich bei Gegenwart von Palladium zu einem *meta-Menthanol* reduzieren läßt, dem nur Formel X oder XI zukommen kann, falls die oben angenommene Formel für

X.



XI.



Sylvestrendihydrochlorid richtig ist. Dies Dihydrosylveterpineol ist *rechtsdrehend,* $[\alpha]_D = +\ 10{,}35°$. Die folgenden Versuche, an denen sich Hr. Dr. Walther Ost mit Eifer und Geschick beteiligt hat, liefern den sicheren *analytischen* und *synthetischen* Beweis dafür, daß dem Dihydrosylveterpineol Formel X zukommt und daß es mithin wohl strukturidentisch ist mit dem von Perkin und Tattersall[3]) aus Hexahydro-m-toluylsäureester synthetisierten *inaktiven* Präparat. Beimengungen von XI sind allerdings nicht ganz ausgeschlossen, können aber keinen größeren Betrag haben.

Oxydation des Dihydrosylveterpineols mit Chromsäure.

Versuche, Dihydrosylveterpineol ohne Anwendung eines Lösungmittels mit Chromsäure und Schwefelsäure

[1]) Diese Annalen 275, 159 (1893).
[2]) Diese Annalen 381, 60 (1911).
[3]) Journ. Chem. Soc. Trans. 87, 1102 (1905).

Digitized by Google

zu oxydieren, hatten kein günstiges Resultat. Die Schwefelsäure wirkt auf den Alkohol Wasser abspaltend unter Entstehung von *Sylvementhen*, $C_{10}H_{18}$, ehe die Oxydation eingreift, und der Kohlenwasserstoff ist gegen Chromsäure sehr beständig. Dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Der gesättigte Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ wurde in Portionen zu je 3 g in 10 ccm Eisessig gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und in die heiße Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von 6 g Chromtrioxyd in 3 g Wasser eingetragen. Jeder Tropfen bewirkt eine lebhafte Reaktion und die Masse kommt ins Sieden, so daß die künstliche Wärmezufuhr abgestellt werden kann. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Soda und destilliert mit Dampf. Es geht ein ketonhaltiges Öl über, das an Semicarbazid geht. Die Menge des direkt ausgeschiedenen Semicarbazons beträgt auf 3 g angewandten Alkohol etwa 0,8—1 g. Im ganzen wurden auf diese Weise 15 g rohes Semicarbazon dargestellt. Dies Rohprodukt besteht aus einem *Gemenge*, das auffallend löslich in Wasser ist. Augenscheinlich wird hier ein schwerer lösliches Semicarbazon durch Anwesenheit eines leicht löslichen *in seiner Löslichkeit stark beeinflußt.*[1]) Regeneriert man aus dem Semicarbazon das Keton, so erhält man natürlich auch kein einheitliches Produkt. Die zwischen 170—172° siedenden, besonders aufgefangenen Anteile enthielten neben gesättigter ungesättigte Substanz, die mit Permanganat fortoxydiert wurde. Das nun hinterbleibende Keton gab jetzt ein viel schwerer lösliches Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Äther bei 186° schmolz.

0,1993 g gaben 0,4133 CO_2 und 0,1596 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{13}NNHCONH_2$	Gef.
C	56,76	56,51
H	8,94	8,96

[1]) Diese starke Abweichung in der beobachteten Löslichkeit führte anfangs zu der Ansicht, daß keines der bekannten Methylcyclohexanone vorliegen könne.

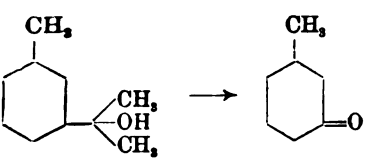
Digitized by Google

Es lag also ein Keton $C_7H_{12}O$, und zwar *i-1,3-Methylhexanon* vor, denn eine Mischung des Semicarbazons dieses Ketons[1]) mit dem eben beschriebenen gab keine Schmelzpunktsdepression. Ebenso erwies sich die schwer lösliche, durch Umsetzung mit Benzaldehyd leicht zu erhaltende *Dibenzylidenverbindung* des erhaltenen Ketons (Schmelzp. 118°) mit dem Dibenzyliden-i-1,3-methylcyclohexanon[2]) völlig identisch und das Entsprechende gilt von dem bei 186° schmelzenden *Phenylsemicarbazon*, dessen Entstehung aus dem als Oxydationsprodukt gewonnenen Keton sehr leicht erfolgt und das sich besser reinigen läßt als das gewöhnliche Semicarbazon. Auch diese Verbindung wurde analysiert.

0,1733 g gaben 0,4340 CO_2 und 0,1196 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{19}N_3O$	Gef.
C	68,52	68,86
H	7,81	7,72

Damit ist ganz sichergestellt, daß aus dem *aktiven* Dihydrosylveterpineol (s. oben) bei der Oxydation *inaktives* 1,3-Methylcyclohexanon entsteht. Daneben bildet sich *Aceton*, wie sich durch die mit den ersten (nach der Oxydation gewonnenen) Destillationsanteilen vorgenommene Prüfung, die Jodoformreaktion ergab, leicht nachweisen ließ. Die Entstehung der aufgefundenen Oxydationsprodukte ist aber nur verständlich, wenn dem Dihydrosylveterpineol die obige Formel (X) zukommt. Der Abbau verläuft nach dem Schema:



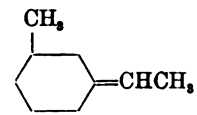
[1]) Vgl. W. H. Perkin, Zentralbl. 1905 II, 768.

[2]) Der Schmelzpunkt ist von Einhorn, diese Annalen 295, 134 (1897) mit 121—122° etwas zu hoch angegeben.

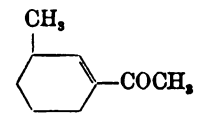
Digitized by Google

Synthese von d-(1)-Dihydrosylveterpineol.

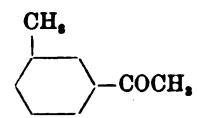
Aus aktivem 1,3-Methylcyclohexanon (aus Pulegon) wurde nach der früher beschriebenen[1]) Methode 1,3-Cyclomethylhexenäthan,



bereitet, und aus dem Kohlenwasserstoff durch das Nitrosochlorid hindurch das ungesättigte Keton,



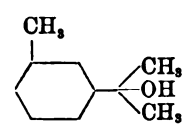
gewonnen. Durch Wasserstoff bei Anwesenheit von kolloidalem Palladium ließ sich das ungesättigte Keton leicht in das 1,3-Methylacetylcyclohexan,



überführen, das auch schon von Haworth und Wallach[2]) durch direkte Reduktion des oben erwähnten Nitrosochlorids dargestellt, aber damals noch nicht genauer charakterisiert worden ist. Folgende Konstanten des gesättigten Ketons wurden jetzt festgelegt:

Siedep. 199—202°, $d_{19} = 0{,}912$, $n_D = 1{,}4517$ bei 19°, M = 41,39 (ber. 41,61).

Das reine 1,3-Methylacetylcyclohexan wurde nunmehr durch Behandlung mit Magnesiumjodmethyl in bekannter Weise in den tertiären Alkohol



[1]) Diese Annalen **360**, 51 (1908).

[2]) Diese Annalen **389**, 193 (1912).

Digitized by Google

übergeführt. Der Alkohol hat einen von Dihydrosylveterpineol nicht zu unterscheidenden Geruch und zeigt folgende Eigenschaften:

Siedep. 206—209°, $d_{20} = 0{,}9100$, $n_D = 1{,}4663$ bei 20°, $[\alpha]_D = +1{,}96°$ (in Methylalkohol).

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47.50

0,1938 g gaben 0,5440 CO_2 und 0,2205 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,56
H	12,91	12,73

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften des synthetischen Alkohols $C_{10}H_{19}OH$ mit den für Dihydrosylveterpineol ermittelten[1]), so findet sich vollständige Übereinstimmung bis auf die bei dem synthetischen Alkohol etwas geringere Intensität des Drehungsvermögens. Eine kleine Abweichung zeigen auch die entsprechenden *Phenylurethane.*

Das Phenylurethan des Dihydrosylveterpineols aus Sylveterpineol schmilzt bei 77° und zeigt (in Äther) $[\alpha]_D = +12{,}85$.

Das Phenylurethan des synthetischen Dihydrosylveterpineols ähnelt dem anderen zwar zum Verwecheln, schmilzt aber bei 82—83°.

Die Ursache für die beobachteten Abweichungen wird sogleich deutlich werden. Zunächst ist hervorzuheben, daß das *chemische Verhalten* des aus Methylcyclohexanon *synthetisierten* Alkohols dem des Dihydrosylveterpineols vollkommen entspricht. Bei der Oxydation der Verbindung mit Chromsäure unter den erst angegebenen Bedingungen wurde *Aceton* erhalten und *1,3-Methylcyclohexanon*, in diesem Fall aber in der optisch *aktiven Modifikation.* Schmelzpunkt des *Phenylsemicarbazons* 169°[2]), Schmelzpunkt der *Dibenzylidenverbindung* 127°.[3])

[1]) Siehe oben und diese Annalen **381**, 61 (1911).

[2]) Siehe Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3181 (1904).

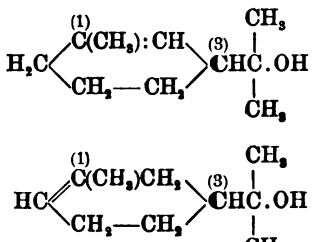
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1597 (1896).

Digitized by Google

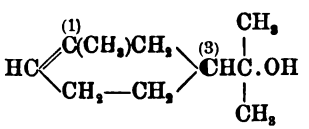
Die im ersten Augenblick etwas überraschende Tatsache, daß aus dem stark *aktiven* aus Sylvestrol dargestellten Dihydrosylveterpineol beim Abbau *inaktives* 1,3-Methylcyclohexanon erhalten wird, beim Abbau des *schwächer* aktiven *synthetischen* Alkohols aber *aktives* Keton, wird bei näherer Betrachtung erklärlich und zugleich zu einer *starken Stütze der für das Sylveterpineol aufgestellten Konstitutionsformel.*

Das Silveterpineol (Formel VII und VIII) enthält in seinen Komponenten nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom, nämlich (C_3):

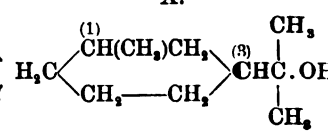
VIII.



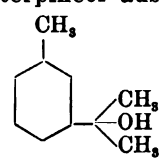
VII.



X.

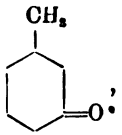


das auch bei der Reduktion zu Dihydrosylveterpineol (X) erhalten bleibt. Das Kohlenstoffatom (1) ist im *Sylveterpineol* dagegen *kein* asymmetrisches, kann daher, obgleich es bei der Reduktion des ungesättigten Alkohols zum gesättigten zu einem asymmetrischen wird, die Rotation des Reduktionsprodukts nicht beeinflussen. Daraus folgt, daß im Dihydrosylveterpineol aus Sylveterpineol,

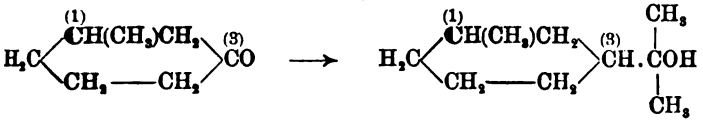


das Rotationsvermögen auch *nur* durch Kohlenstoffatom (3) bedingt wird. Man kann den Alkohol daher bestimmter als *d-(3)-Dihydrosylveterpineol* bezeichnen. Die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms (3) wird nun durch Abbau zum 1,3-Methylcyclohexanon,

Digitized by Google



vernichtet: daher bekommt man bei der Oxydation *inaktives* Keton. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man zwecks der Synthese vom *aktiven 1,3-Methylcyclohexanon* ausgeht. In diesem beruht die Aktivität auf Vorhandensein von asymmetrischem C_1, während C_3 nicht asymmetrisch ist. Das aus dem 1,3-Keton synthetisierte d-(1)-Dihydrosylveterpineol,



muß also notwendig ein *Stereoisomeres* des aus Sylvestren dargestellten sein, auch muß es beim Abbau wieder *aktives* 1,3-Methylcyclohexanon geben, da weder bei den synthetischen noch bei den Abbaureaktionen die Funktion von C_1 verändert wird. So ist die Ursache, weshalb zwischen den beiden Dihydrosylveterpineolen kleine Verschiedenheiten im optischen Verhalten und in den Schmelzpunkten der Derivate bestehen, vollkommen durchsichtig geworden, und die in der vorstehenden Experimentaluntersuchung gestellte Aufgabe scheint in völlig befriedigender Weise gelöst.

Universität St. Andrews, Göttingen und Manchester 1913.

Digitized by Google

Über Ringe mit dreifacher Bindung;

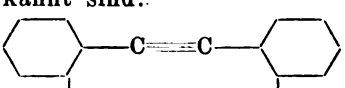
von *Paul Ruggli.*

[Zweite Abhandlung]:

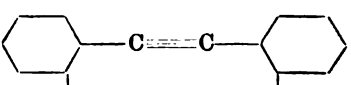
Über das Optimum der Gliederzahl.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

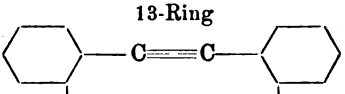
Wie ich in der ersten Mitteilung[1]) beschrieben habe, entsteht durch Einwirkung von Succinylchlorid auf o,o'-Diamidotolan in sehr verdünnter Lösung Cyclosuccinyldiamidotolan, der erste mit Sicherheit bekannte cyclische Acetylenkörper. Die angewandte Methode erwies sich nun weiterhin auch bei höheren Gliedern als allgemeine Bildungsreaktion für Ringe mit dreifacher Bindung. So wurden durch Einwirkung der Chloride der Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork- und Azelainsäure auf o,o'-Diamidotolan die im folgenden formulierten ringförmigen Verbindungen dargestellt, so daß nunmehr Ringe mit 12—17 Gliedern, darunter zwei Stickstoffatomen, bekannt sind:



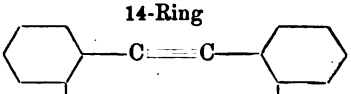
I. Cycloglutaryldiamidotolan, 13-Ring



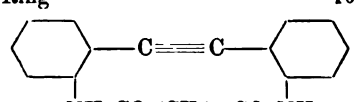
II. Cycloadipinyldiamidotolan, 14-Ring



III. Cyclopimelyldiamidotolan, 15-Ring



IV. Cyclosuberyldiamidotolan, 16-Ring

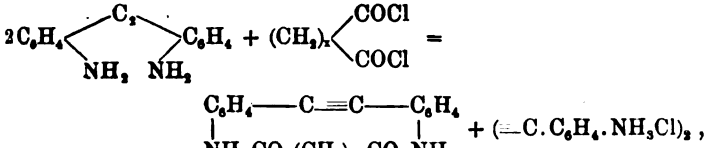


V. Cyclolepargyldiamidotolan, 17-Ring

[1]) Diese Annalen **392**, 92 (1912).

Digitized by Google

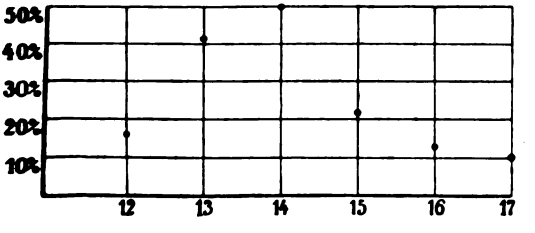
Bei der Darstellung dieser Ringe ging stets ein mehr oder weniger großer Anteil des Ausgangsmaterials durch Bildung amorpher Produkte für die eigentliche Reaktion verloren, und es liegt nahe, aus den erhaltenen Ausbeuten einen Schluß auf die Bildungstendenz der ringförmigen Acetylene zu ziehen. Im folgenden sind die ungefähren Durchschnittsausbeuten an (annähernd) reiner Substanz angegeben, wie sie unter analogen Bedingungen aus 3 g o,o'-Diamidotolan und der nach der Gleichung



berechneten Menge Säurechlorid gewonnen wurden.

Name	Zahl der Glieder	Ausbeute in g	Ausbeute in Proz. d. Th.
Succinyl-D.	12	0,35	17
Glutaryl-D.	13	0,9	41
Adipinyl-D.	14	1,15	50
Pimelyl-D.	15	0,5	21
Suberyl-D.	16	0,3	12
Lepargyl-D.	17	0,26	10

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Gliederzahl zeigt folgendes Bild:

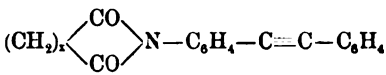


Die Ausbeute steigt also mit zunehmender Gliederzahl, erreicht bei dem Adipinylderivat ein Maximum und

Digitized by Google

fällt dann wieder ab. In der vorliegenden Kohlenstoff-Stickstoffkombination ist mithin der 14-Ring am meisten begünstigt. Weniger als 12 Glieder scheinen zum Ringschluß nicht auszureichen; Ringe mit mehr als 17 Gliedern könnten sehr wohl darstellbar sein, doch wird die Ausbeute bei den höheren Gliedern der Reihe so gering, daß die Darstellung analysierbarer Mengen mit erheblichem Verlust an kostbarem Material verbunden ist. Vermutlich konvergiert die Ausbeute langsam gegen Null.

Aus dem Einfluß der Gliederzahl ergeben sich weitere Gründe zugunsten der angenommenen Konstitution. Wenn es sich um unsymmetrische Verbindungen vom Typus[1])



handelte, so sollte die Succinylverbindung, welche dann einen Fünfring enthielte, die größte Bildungstendenz zeigen, und nicht die Adipinylverbindung mit einem Siebenring. Ferner gäben dann die höheren Glieder Anile mit acht bis zehn Ringgliedern, während bisher in dieser Reihe nur Fünf- und Sechsringe bekannt sind. Von cyclischen Polymethyleniminen $(CH_2)_x > NH$ sind durch die Untersuchungen J. von Brauns wohl höhere Glieder bekannt geworden; ihre Bildungstendenz ist aber gering. Ferner würden solche unsymmetrischen Säureanile der genannten Art sehr wahrscheinlich durch verdünnte Alkalien, womöglich schon in der Kälte, leicht gespalten werden.[2])

Sehr zugunsten der angenommenen Konstitution spricht auch die Tatsache, daß es bisher nicht gelang, aus *p,p'-Diamidotolan* ähnliche Ringe darzustellen. Die Einwirkung von Glutarylchlorid, welches mit o,o'-Diamidotolan gute Ausbeuten an cyclischer Verbindung liefert, ergab mit p,p'-Diamidotolan neben dessen Chlorhydrat nur amorphe Substanzen. Ebensowenig Erfolg

[1]) Vgl. diese Annalen **392**, 94 (1912) Formel IV.

[2]) Vgl. K. Auwers, diese Annalen **309**, 316ff. (1899).

Digitized by Google

hatte ein Versuch mit Lepargylchlorid, welches mit seiner langen Kette von neun Kohlenstoffatomen möglicherweise zur Verkettung der beiden p-Amidogruppen hätte ausreichen können.

Ein analoger Versuch mit („trans"-) o,o'-Diamido-*stilben* und Succinylchlorid zeigte, daß hier keine dem Cyclosuccinyldiamidotolan analoge Verbindung erhalten werden konnte. Es wurden nur Spuren von Krystallen beobachtet, die zur weiteren Untersuchung nicht ausreichten. Von dem isomeren cis-o,o'-Diamidostilben stand bisher keine genügende Menge zur Verfügung.

Der einzige theoretische Schluß, den man mit Sicherheit aus dem gegebenen Material ziehen kann, ist der, daß die dreifache Bindung eine bedeutende Streckung des Moleküls bedingt. Fünf- und Sechsringe sind hier nicht existenzfähig, sondern nur viel höhergliedrige Ringe, dann aber ist die Gliederzahl, wie bei so großen Gebilden vorauszusehen war, nicht an enge Grenzen gebunden, sondern hat einen ziemlich weiten Spielraum. Es dürfte vorläufig unmöglich sein, sich genauere räumliche Vorstellungen an der Hand von Modellen zu verschaffen, einmal weil der sterische Einfluß der beiden Stickstoffatome noch nicht genügend definiert ist, vor allem aber, weil es fraglich erscheint, ob sämtliche Ringglieder in einer Ebene liegen. Um Genaueres hierüber zu erfahren, erscheint zunächst die Darstellung stickstofffreier Ringe, insbesondere von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit Acetylenbindung, wünschenswert; die Arbeit hierüber ist bereits im Gange.

Experimenteller Teil.

Cycloglutaryldiamidotolan (Formel I).

3 g o,o'-Diamidotolan und 1,22 g Glutarylchlorid werden in je 200 ccm Benzol gelöst und unter den beim Succinylderivat[1]) angegebenen Bedingungen in 100 ccm

[1]) Diese Annalen **392**, 98 (1912).

Digitized by Google

Benzol getropft. Der Rückstand der Benzolfiltrate wird aus 10 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert und gibt nach gründlichem Waschen mit Äther 0,9 g farblose Krystalle, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant unter Zersetzung bei 300—302° (unkorr.) schmelzen.

0,1429 g gaben 0,3919 CO_2 und 0,0691 H_2O.
0,1262 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.
0,4354 g „ in 20,2 Phenol 0,53° Erniedrigung.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	75,00	74,80
H	5,30	5,41
N	9,21	9,37
M	304	301

Die Substanz ist löslich in Nitrobenzol, Amylalkohol, Eisessig, Äthylenbromid und viel Alkohol, schwerlöslich in Äther und Chloroform. Sie ist ebensowenig diazotierbar wie die Succinylverbindung.

Cycloadipinyldiamidotolan (Formel II).

3 g o,o'-Diamidotolan werden mit 1,32 g Adipinylchlorid in üblicher Weise zur Reaktion gebracht. Der Rückstand der Benzolfiltrate gibt, aus Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen, etwa 1,1—1,2 g farblose Nadeln, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 252° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen.

0,1014 g gaben 0,2795 CO_2 und 0,0520 H_2O.
0,1081 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.
0,2234 g „ in 18,7 Phenol 0,28° Erniedrigung.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	75,43	75,18
H	5,70	5,74
N	8,81	9,04
M	318	316

Die Substanz ist nicht diazotierbar.

Cyclopimelyldiamidotolan (Formel III).

3 g o,o'-Diamidotolan und 1,42 g Pimelylchlorid geben nach der üblichen Methode 0,5 g farblose Nadeln

Digitized by Google

aus Nitrobenzol. Schmelzpunkt = Zersetzungspunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 248° (vorher Bräunung).

0,1103 g gaben 0,3049 CO_2 und 0,0638 H_2O.
0,1331 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 17° u. 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{30}O_2N_2$	Gef.
C	75,85	75,39
H	6,07	6,47
N	8,45	8,33

Cyclosuberyldiamidotolan (Formel IV).

Aus 3 g o,o'-Diamidotolan werden mit 1,52 g Korksäurechlorid nach der beschriebenen Methode 0,3 g farblose Nadeln aus Nitrobenzol erhalten. Sie schmelzen nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 223 bis 224,5° unter geringer Gelbfärbung (vorher Erweichen).

0,1211 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{22}O_2N_2$	Gef.
N	8,10	8,41

Cyclolepargyldiamidotolan (Formel V).

Aus 3 g o,o'-Diamidotolan und 1,62 g Azelainsäurechlorid werden nach der beschriebenen Methode 0,26 g farblose Nadeln erhalten, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und gründlichem Waschen mit Äther und Alkohol unscharf unter Zersetzung bei etwa 240° schmelzen.

0,1120 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei 12° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{24}O_2N_2$	Gef.
N	7,77	7,95

Zur Darstellung der verwendeten *Säurechloride* sei bemerkt, daß die höheren Glieder mit Hilfe von Thionylchlorid (mit etwa 15 Proz. d. Theorie Überschuß) in guter Ausbeute erhalten wurden. Bei Darstellung des Glutarylchlorides und besonders des in schlechter Ausbeute entstehenden, auffallend leicht zersetzlichen Adipinylchlorides scheint jedoch die Verwendung von Phosphorpentachlorid

Digitized by Google

oder Phosphortrichlorid[1]) zweckmäßiger zu sein, da dann sogleich eine Fraktion von richtigem, konstanten Siedepunkt erhalten wird, was bei Anwendung von Thionylchlorid nicht der Fall ist.

p,p'-Dinitrotolan.

p,p'-Dinitrostilben wurde nach Elbs und Bauer[2]) in das bisher nur in unreinem Zustande bekannte Dibromid übergeführt, welches sich indes durch rasches Umkrystallisieren aus Acetylentetrachlorid (1 g : 40 ccm) analysenrein gewinnen ließ.

0,1990 g gaben 0,1741 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$	Gef.
Br	37,21	37,23

Bei dem Versuch, den Bromwasserstoff aus dem Dibromid nach dem bisherigen Verfahren durch trocknes Erhitzen mit Kalk abzuspalten, erhielt ich nur sehr geringe Mengen Dinitrotolan; bei Versuchen mit Natriumäthylat trat leicht Verharzung ein, während bei gelinder Einwirkung das Brom bzw. der Bromwasserstoff nur zum Teil entfernt wurde.

Schließlich zeigte es sich, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffs leicht mit Pyridin gelingt. 5 g Bromid werden mit 20 ccm Pyridin 10 Minuten gekocht, worauf beim Erkalten das Dinitrotolan auskrystallisiert und aus Acetylentetrachlorid umkrystallisiert wird, Schmelzp. 288 bis 289°. Die Pyridinmutterlauge gibt beim Eingießen in Wasser noch eine unreine amorphe Substanz, welche bisher nicht krystallisiert erhalten wurde.

p,p'-Diamidotolan.

Diese Verbindung wurde in einem Patent der Firma Kalle und Co.[3]) erwähnt und ein Präparat dieser Firma

[1]) W. Borsche und J. Wollemann, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3715 (1912).

[2]) Elbs und Bauer, Journ. f. prakt. Chem. **34**, 346 (1886).

[3]) D. R.-P. Nr. 45371 Kl. 22 (1888); Friedländer II, 457.

Digitized by Google

von Zincke und Fries[1]) analysiert und untersucht; die Darstellung ist noch nicht beschrieben. Ich stellte es dar wie folgt:

10 g p,p'-Dinitrotolan werden fein pulverisiert in eine Lösung von 60 g Zinnchlorür in 140 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff eingetragen, worauf in Anbetracht der Veränderlichkeit der Diamidoverbindung die Selbsterwärmung durch Kühlung gemäßigt und überhaupt möglichst rasch gearbeitet wird; nach einigen Stunden wird das Zinndoppelsalz abgesaugt, in warmem Wasser gelöst und alkalisch gemacht. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Aceton extrahiert und der beim Verdampfen der Acetonlösung bleibende Rückstand aus heißem wäßrigen Pyridin oder absolutem Alkohol in prachtvollen hellgelben Nädelchen erhalten. Schmelzp. 230—231°; die Mischprobe mit einem Präparat der Firma Kalle (Schmelzp. 234—236°) schmolz bei 232°.

0,0917 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 19° u. 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gef.
N	13,46	13,77

Da sich das p,p'-Diamidotolan in Benzol ziemlich schwer löst, wurde die Reaktion mit Glutaryl- und Lepargylchlorid in reinem trocknen Aceton vorgenommen. Analog der Darstellung von Succinyldiamidotolan wurden die berechneten Mengen der Komponenten, in je 200 ccm Aceton gelöst, an der Turbine in 100 ccm Aceton eingetropft. Auch hier fand die Reaktion momentan statt, wie der nach Zusatz weniger Tropfen auftretende Niederschlag zeigte. Nach zweistündigem Stehen und Filtrieren hinterließ das Lösungsmittel geringe Mengen amorpher Substanzen, welche beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht krystallisierten. Auch im Niederschlag wurden neben Diamidotolanchlorhydrat nur amorphe Stoffe beobachtet.

Zum Schlusse spreche ich der Firma Kalle & Co.

[1]) Diese Annalen 325, 72 (1902).

Digitized by Google

in Biebrich und Hrn. Direktor Dr. Oppermann sowie der Direktion der Höchster Farbwerke für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial meinen besten Dank aus.

Synthese höherer Indandione;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer.*

[Zweite Abhandlung[1])].

[Aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 23. Mai 1913.)

Vor einiger Zeit[2]) haben wir in der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Benzol, seine Homologen und mehrkernige Kohlenwasserstoffe eine allgemeine Methode zur Gewinnung der Diäthylindandione beschrieben. Es erschien nun von Interesse festzustellen, inwieweit sich andere substituierte Malonsäurechloride zur Synthese cyclischer Diketone vom Indandiontypus eignen. Aus diesem Grunde haben wir auch das Dimethyl- und Dipropylmalonylchlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dabei sind insbesondere die durch Kondensation mit Dimethylmalonylchlorid entstehenden Dimethylindandione einem eingehenderen Studium unterworfen und zu einfachen aromatischen Polycarbonsäuren abgebaut worden, wodurch die Konstitution dieser Diketone festgelegt werden konnte.

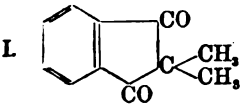
Bei der Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf Benzol wäre bei analogem Verlauf wie in der Diäthyl-

[1]) Vgl. diese Annalen **373**, 291 (1910).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

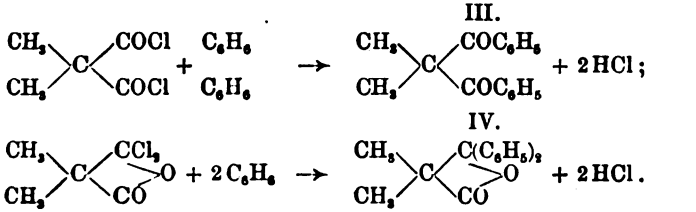
reihe die Bildung des Dimethylindandions (I) von Wislicenus und Kötzle[1]) zu erwarten gewesen. Statt dessen wurde ein Öl vom Siedep. 118° (24 mm) und der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$ isoliert, in welchem das Isopropylphenylketon (II)[2])



I. → II. $CH_3(CH_3)CH—CO—C_6H_5$,

vorlag.

Daneben bildeten sich (besonders bei Anwendung von überschüssigem Benzol) zwei feste Substanzen (Schmelzp. 125 und 194°), für welche in Analogie zu den entsprechenden Verbindungen der Äthylreihe[3]) die Formeln des *Dimethyldibenzoylmethans* (III) und des *Lactons der α-Dimethyl-β-diphenyl-β-oxypropionsäure* (IV) in Frage kommen. Doch sind diese beiden Formeln mit Vorbehalt aufzustellen, weil die Wasserstoffwerte der beiden Verbindungen stets zu hoch gefunden wurden. Auch konnten beide Körper, welche wegen ihrer schweren Trennbarkeit nur in geringer Menge rein dargestellt wurden, nicht näher untersucht werden. Die Bildung derartiger Verbindungen erklärt sich, wenn man annimmt, daß das Dimethylmalonylchlorid in zwei tautomeren Formen zur Reaktion kommen kann:



III. $CH_3(CH_3)C(COCl)_2 + 2C_6H_6 \rightarrow CH_3(CH_3)C(COC_6H_5)_2 + 2HCl$;

IV. $CH_3(CH_3)C(CCl_2)O(CO) + 2C_6H_6 \rightarrow CH_3(CH_3)C(C(C_6H_5)_2)O(CO) + 2HCl$.

[1]) W. Wislicenus u. A. Kötzle, diese Annalen **252**, 86 (1889). S. Gabriel u. A. Neumann, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 954 (1893).

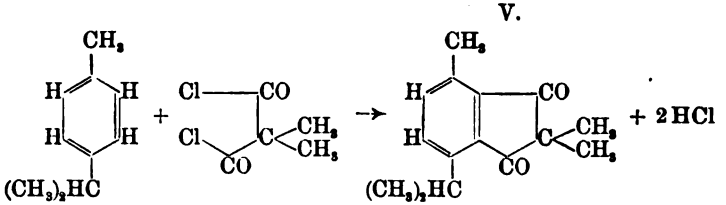
[2]) Popoff, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1255 (1873). C. Schmidt, ebenda **22**, 3250 (1889). Rattner, Dissert. Göttingen 1888, S. 8. Nef, diese Annalen **310**, 318 (1899). R. Reik, Monatsh. f. Chem. 1897, 603.

[3]) Diese Annalen **373**, 296 (1910).

Digitized by Google

Durch die Bildung dieser drei Verbindungen zeigt das Benzol den anderen hier untersuchten Kohlenwasserstoffen gegenüber ein anormales Verhalten, denn diese reagierten mit dem Dimethylmalonylchlorid sämtlich unter Bildung von Verbindungen vom Indandiontypus. So führte die Kondensation des Chlorides mit einem substituierten Benzol, dem Cymol, bereits zu einer Verbindung ringförmiger Struktur. Es wurde ein Öl (Siedepunkt 168° bei 14 mm) von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$ erhalten, in welchem das *Cymoldimethylindandion* (V) vorliegt, dessen Bildung nach der Gleichung

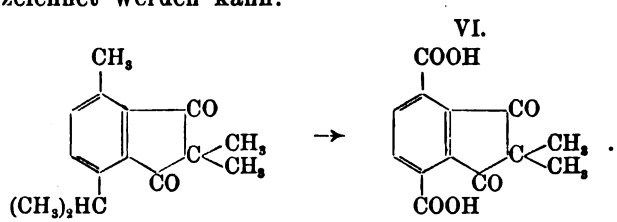
V.



erfolgt.

Bei der Oxydation lieferte dieses Indandion eine Säure der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_6$ (Schmelzp. 179°), welche wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Dieselbe ist wahrscheinlich als die Benzdimethylindandion-1,4-dicarbonsäure (VI) anzusehen, welche auch als *Dimethylindandionterephthalsäure* bezeichnet werden kann:

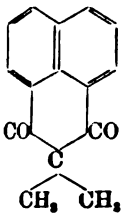
VI.



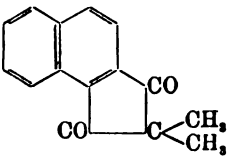
Mannigfaltiger gestalten sich die Reaktionsmöglichkeiten bei der Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf Naphthalin. Hier läßt die Theorie drei isomere Naphthdimethylindandione voraussehen:

Digitized by Google

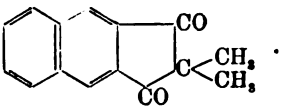
VII.



VIII.



IX.

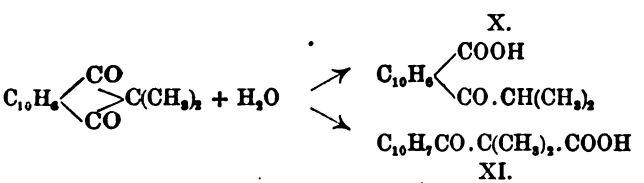


In der Tat werden bei der Kondensation drei prachtvoll krystallisierende, isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung ($C_{15}H_{12}O_2$) erhalten, welche bei 101°, 121° und 137° schmelzen.

Versuche zur Konstitutionsaufklärung der drei Substanzen durch direkte Oxydation führten nicht zum Ziel. Die Ermittlung der Strukturformel gelang aber, als der Indandionring der Ketone durch Alkali gesprengt wurde und die resultierenden Spaltsäuren der Oxydation unterworfen wurden. Die dabei entstehenden Naphthalindicarbonsäuren erlaubten eine präzise Verteilung der Strukturformeln auf die drei Körper.

Der Körper vom Schmelzp. 101° wird durch konzentriertes Alkali unter Aufnahme von einem Molekül Wasser zu einer Säure $C_{15}H_{14}O_3$ (Schmelzp. 159°) aufgespalten.

Bei einer Verbindung von dem Bau eines Naphthdimethylindandions kann die Spaltung an verschiedenen Stellen des Indandionringes eintreten, so daß entweder eine Naphthalindimethylacetylcarbonsäure (X) oder eine Naphthoyldimethylessigsäure (XI) entstehen kann:



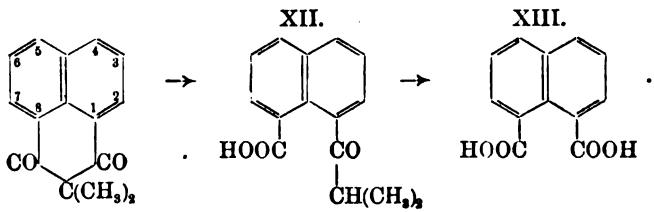
X.

XI.

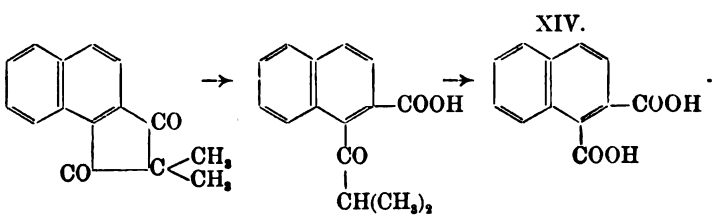
Erstere müßte bei der Oxydation eine Naphthalindicarbonsäure, letztere eine Naphthalinmonocarbonsäure

Digitized by Google

liefern. Da die Oxydation tatsächlich zu Naphthalsäure[1]) führte, ist für die Spaltsäure die Formel der Naphthoyldimethylessigsäure auszuschließen. Dadurch ist für die Spaltsäure und weiter für das Indandion die 1,8-Stellung der Substituenten bewiesen. Die Spaltsäure ist also als die *Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure* (XII) und das Indandion als das *1,8-Naphthdimethylindandion* aufzufassen.



Das Naphthdimethylindandion Schmelzp. 121° läßt sich ebenfalls durch Alkali in eine Säure ($C_{15}H_{14}O_3$, Schmelzpunkt 154°) überführen, bei deren Oxydation man zu der 1,2-Naphthalindicarbonsäure (XIV) von Cleve[2]) gelangt:



Dieses Indandion ist daher als das *1,2-Naphthdimethylindandion* anzusehen.

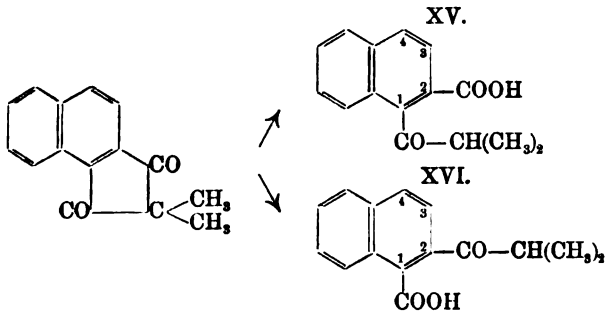
Das unsymmetrische Formelbild dieses Indandions läßt die Entstehung von zwei verschiedenen Spaltsäuren möglich erscheinen, welche bei der Oxydation 1,2-Naphthalindicarbonsäure ergeben könnten, nämlich der Naphthalin-1-dimethylacetyl-2-carbonsäure (XV) und der Naphthalin-2-dimethylacetyl-1-carbonsäure (XVI):

---

[1]) Behr und Dorp, diese Annalen **172**, 267 (1874). Jaubert, Gazzetta chimica italiana **25** [1], 247 (1894). Graebe und Gfeller, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 654 (1892).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2475 (1892).

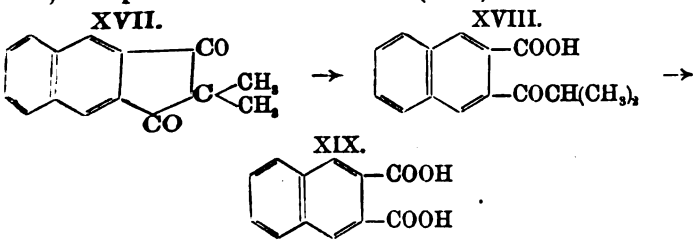
Digitized by Google



Welche von diesen beiden Formeln der gebildeten Säure entspricht, wurde nicht festgestellt. Wir wollen daher die Säure in folgender Weise bezeichnen: Naphthalin-(1 bzw. 2)-dimethylacetyl-(2 bzw. 1)-carbonsäure.

Für das dritte Naphthdimethylindandion (Schmelzpunkt 137°) verbleibt nun, nachdem für die anderen beiden Isomeren die 1,8- und die 1,2-Stellung des Indandionringes bewiesen worden ist, nur noch die Strukturformel des *2,3-Naphthdimethylindandions.*

Die Richtigkeit dieser Auffassung folgt aus dem Abbau des Indandions. Die durch Alkalispaltung aus demselben entstehende Säure $C_{15}H_{14}O_3$ (Schmelzp. 165°) wurde zu einer Naphthalindicarbonsäure $C_{12}H_8O_4$ (Schmelzpunkt 241°) oxydiert, deren Carboxyle, wie aus der Fluoresceinreaktion und der leichten Anhydridbildung hervorgeht, sich in Orthostellung befinden. Vom Naphthalin lassen sich nur drei Orthodicarbonsäuren ableiten; zwei davon, die 1,8- und die 1,2-dicarbonsäure, wurden bereits als Abbauprodukte der beiden anderen Naphthdimethylindandione erhalten. Deshalb kann es sich hier nur um die 2,3-Naphthalindicarbonsäure (XIX) handeln.



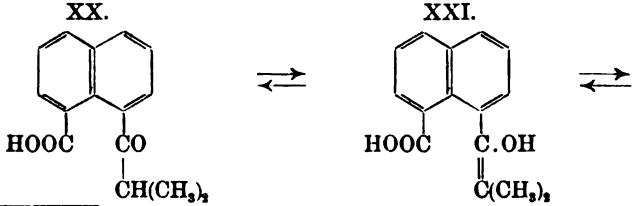
Digitized by Google

Dieser Abbau ist deshalb von besonderem Interesse, weil bei ihm die bisher unbekannte 2,3-Naphthalindicarbonsäure zuerst isoliert wurde.

Das Indandion vom Schmelzp. 137° ist als das 2,3-Naphthdimethylindandion (XVII), die daraus gewonnene Spaltsäure als die Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure[1]) (XVIII) zu bezeichnen.

Das Dimethylmalonylchlorid reagiert also auf Naphthalin in Ortho- bzw. Peristellung. Ob dabei tatsächlich, wie wir angenommen haben, Ringsysteme vom Typus des Indandions entstehen, konnte jedoch zweifelhaft sein, weil die erhaltenen Verbindungen keine Ketonreaktionen zeigen. Dies scheint aber lediglich durch sterische Hinderung bedingt zu sein, denn die angenommene Konstitution geht mit Sicherheit aus dem Verhalten der Spaltsäuren der Indandione hervor. Diese Substanzen bilden beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung Körper von lactonartigem Charakter, die den Naphthdimethylindandionen isomer sind. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Annahme, daß die Spaltsäuren (z. B. die Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure XX) zunächst im Schmelzfluß eine tautomere Umlagerung erfahren und daß aus der intermediär entstehenden Alkoholsäure (XXI) unter Wasserabspaltung das Lacton der Formel XXII sich bildet.

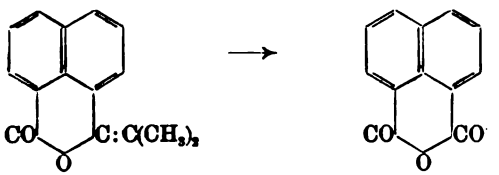
XX. XXI.



[1]) Wir haben früher die Spaltsäuren der Naphthdiäthylindandione als Naphthoyldiäthylessigsäuren, also als Naphthalin*mono*substitutionsprodukte aufgefaßt. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate haben uns veranlaßt, die Untersuchung dieser Spaltsäuren wieder aufzunehmen. Über diese bereits abgeschlossenen Versuche werden wir demnächst berichten.

Digitized by Google

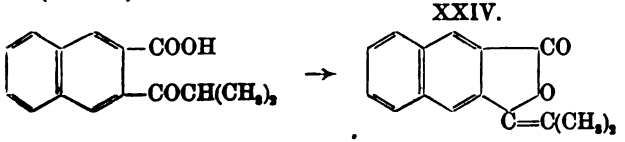
XXII. XXIII.



Um diese und ähnliche Verbindungen einfach zu bezeichnen, schlagen wir vor, die als Zwischenprodukte angenommenen Alkoholsäuren vom Typus XXI als *Naphthalindimethylacetyl(enol)carbonsäuren* zu benennen. Der aus der Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure entstehende Körper $C_{15}H_{12}O_2$ (Schmelzp. 118°) ist demnach zu bezeichnen als Lacton der Naphthalin-1-dimethylacetyl(enol)-8-carbonsäure (XXII). Beweisend für diese Konstitution ist die leichte Oxydierbarkeit des Körpers zu Naphthalsäureanhydrid (XXIII) und die leichte Aufspaltbarkeit zur Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure (XX).

In ganz analoger Weise geht die Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure in das *Lacton der Naphthalin-2-dimethylacetyl(enol)-3-carbonsäure* $C_{15}H_{12}O_2$ (Schmelzp. 175°) über (XXIV).

XXIV.



Eine Ausnahmestellung nimmt die Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure ein, aus welcher durch Erhitzen kein Lacton gewonnen werden konnte.

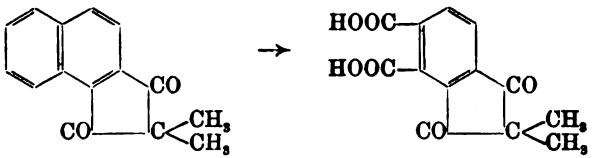
Bei der direkten Oxydation der Naphthdimethylindandione mit Salpetersäure im Einschlußrohr entstanden viele schwer zu isolierende saure und stickstoffhaltige Substanzen, von welchen nur wenige näher untersucht wurden. Unter anderen wurden zwei stickstoffhaltige Derivate des 1,8-Naphthdimethylindandions isoliert, deren Zusammensetzung $C_{15}H_{11}O_4N$ (Schmelzp. 162°) und $C_{15}H_{10}$-

Digitized by Google

O_6N_2 (Schmelzp. 245—248°) auf ein *Mono-* und ein *Dinitro-1,8-naphthdimethylindandion* hinweist.

Das 1,2-Naphthdimethylindandion lieferte bei der Oxydation eine Säure $C_{13}H_{10}O_6$ (Schmelzp. 233°), welche wahrscheinlich als die 1,2-Benzdimethylindandion-3,4-dicarbonsäure (XXV), die auch als v-Benzdimethylindandionphthalsäure bezeichnet werden kann, aufzufassen ist,

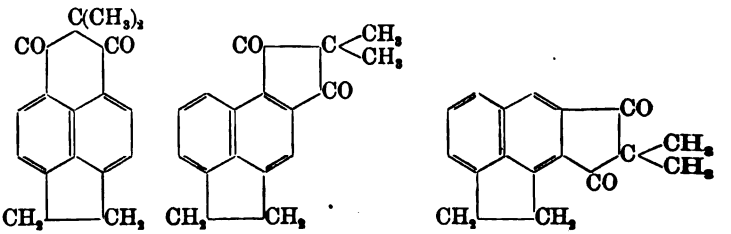
XXV.



und mit der durch Oxydation des Cymoldimethylindandions gewonnenen Säure (VI) isomer ist.

Bei der Kondensation von Dimethylmalonylchlorid mit Acenaphthen war unter der Voraussetzung, daß die aliphatische Gruppe $-CH_2.CH_2-$ intakt bleibt, die Bildung von drei isomeren Acenaphthdimethylindandionen zu erwarten:

XXVI. XXVII. XXVIII.



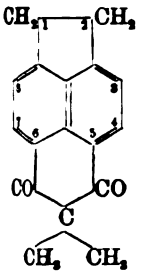
Es wurden indessen nur zwei Körper dieser Zusammensetzung vom Schmelzp. 129° und 177° gefaßt.

Die Konstitution der leichter zugänglichen Verbindung vom Schmelzp. 129° ist durch Abbau festgelegt worden. Durch Alkali wird sie zu einer Säure $C_{17}H_{16}O_3$ (Schmelzp. 176°) aufgespalten, die bei der Oxydation in die aus Pyren erhaltene[1]) 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure übergeht.

[1]) E. Bamberger u. M. Philip, diese Annalen 240, 182 (1887).

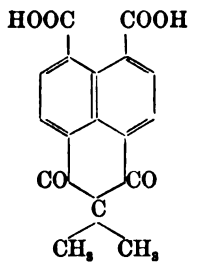
Digitized by Google

XXIX.



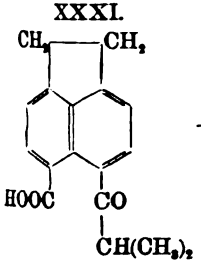
5,6-Acenaphthdimethyl-indandion Schmp. 129°

XXX.



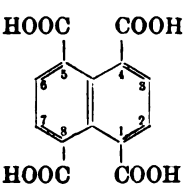
1,8-Naphthdimethylindandion-4,5-dicarbonsäure Schmp. 209°

XXXI.



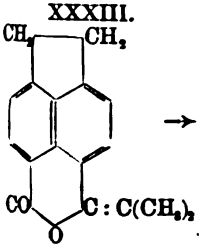
Acenaphthen-5-dimethyl-acetyl-6-carbonsäure Schmelzp. 176°

XXXII.



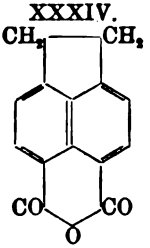
Naphthalintetra-carbonsäure

XXXIII.



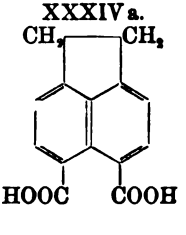
Lacton der Acenaphthen-5-dimethylacetyl(enol)-6-carbonsäure Schmelzp. 176°

XXXIV.



Anhydrid der Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure Schmelzp. 294°

XXXIV a.



Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure

Somit folgt für die Säure vom Schmelzp. 176° die Formel XXXI einer *Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure*, und es ist das Indandion vom Schmelzp. 129°

Digitized by Google

als das *5, 6-Acenaphthdimethylindandion* (XXIX) zu bezeichnen.[1])

Die bei den Naphthalindimethylacetylcarbonsäuren aufgefundene Eigenschaft, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Lactone überzugehen, die den Indandionen isomer sind, finden wir auch bei der Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure wieder. Diese Säure verwandelt sich unter Wasserabspaltung in eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_2$ (Schmelzp. 176°), die in Analogie zu der bei den entsprechenden Naphthalinverbindungen gebrauchten Nomenklatur als Lacton der Acenaphthen-5-dimethylacetyl(enol)-6-carbonsäure (XXXIII) zu benennen ist. Durch Oxydation wird hieraus eine neutrale Verbindung $C_{14}H_8O_3$ (Schmelzp. 294°) erhalten, ein Anhydrid (XXXIV), aus welchem sich durch Alkali leicht die entsprechende Acenaphthen-3,4-dicarbonsäure (XXXIVa) bildet. Sie ist das Analogon der Naphthalsäure in der Acenaphthenreihe und soll als *Acenaphthalsäure* bezeichnet werden.[2]) Sie wird ebenfalls durch Oxydation zu 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure abgebaut.

Während die hier beschriebenen Reaktionen sich auf eine Veränderung im Indandionring des Indandiones bezogen, erfolgt andererseits durch Chromsäure eine Oxydation der Gruppe CH_2—CH_2, wodurch das Indandion zur 1,8-Naphthdimethylindandion-4,5-dicarbonsäure (XXX) ($C_{17}H_{12}O_6$, Schmelzp. 209°) abgebaut wird.

Für das Isomere (Schmelzp. 177°) des 5,6-Acenaphthdimethylindandions, welches als Isoacenaphthdimethylindandion bezeichnet werden möge, kommen, nachdem Formel XXVI vergeben ist, nur noch die Formeln XXVII oder XXVIII in Betracht. Da dieses Indandion bei der Kondensation nur in untergeordnetem Maße entsteht, konnte eine Entscheidung nicht herbeigeführt werden, doch scheint die Leichtigkeit, mit der die aus dem

[1]) Bei der Bezifferung des Acenaphthenskeletts folgen wir dem Vorschlag in den Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3812 (1911).

[2]) Der Schmelzpunkt ist dem des Anhydrids gleich.

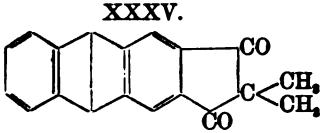
Digitized by Google

Indandion entstehende Spaltsäure ein Lacton gibt (im Hinblick auf die bei dem 1,2-Naphthdimethylindandion gemachten Erfahrungen), darauf hinzuweisen, daß der Formel XXVIII der Vorzug zu geben ist.

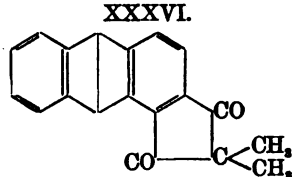
Die Einwirkung des Chlorids auf Anthracen führte nur zu *einer* krystallisierten Verbindung (Schmelzp. 149°) von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_2$ eines *Anthracendimethylindandions.* Da bei der Chromsäureoxydation ein neutraler Körper (Schmelzp. 232°) entstand, dessen Analyse auf ein *Anthrachinondimethylindandion* $C_{19}H_{12}O_4$ hinweist, so ist anzunehmen, daß die Mesostellung des Anthracenskeletts unbesetzt geblieben ist, ebenso wie bei der von Freund und Fleischer[1]) untersuchten Reaktion von Diäthylmalonylchlorid mit Anthracen. Liebermann und Zsuffa[2]), die Oxalylchlorid auf Anthracen einwirken ließen, haben dabei das Aceanthrenchinon unter Substitution der Mesostellung erhalten.

Für das erhaltene Anthracendimethylindandion bleibt also die Wahl zwischen den Formeln XXXV und XXXVI, für das Anthrachinondimethylindandion zwischen den Formeln XXXVII und XXXVIII:

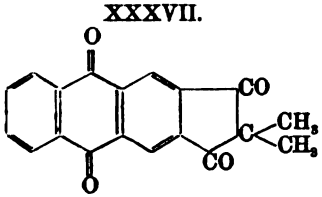
XXXV.



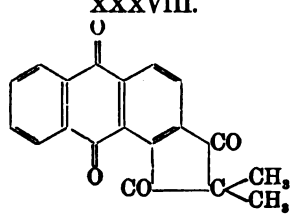
XXXVI.



XXXVII.



XXXVIII.



Durch Aufspaltung mit Alkali gelangt man vom Anthracendimethylindandion zu einer Säure $C_{19}H_{16}O_3$

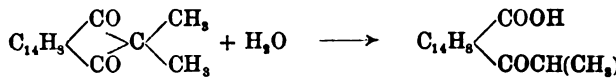
[1]) Diese Annalen **373**, 302 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 204 852 (1911).

Digitized by Google

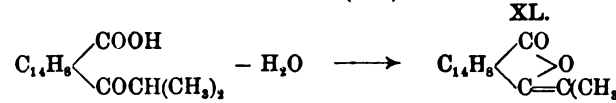
(Schmelzp. 205°), einer *Anthracendimethylacetylcarbonsäure* (XXXIX),

XXXIX.



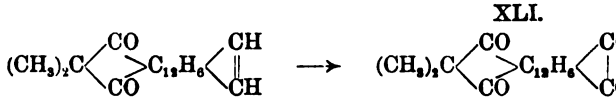
die in gleicher Weise wie die anderen hier beschriebenen Spaltsäuren unter Wasserabgabe in ein dem Indandion isomeres Lacton $C_{19}H_{14}O_2$ (Schmelzp. 142°) übergeht, welches als Lacton einer Anthracendimethylacetyl(enol)-carbonsäure zu benennen ist (XL):

XL.



Auch das Phenanthren lieferte bei der Kondensation nur *ein* krystallisiertes Derivat (Schmelzp. 208°) von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_2$ eines *Phenanthrendimethyl-indandions*. Daß der Dimethylmalonylrest nicht in die 9,10-Stellung des Phenanthrens eingetreten ist, läßt sich entnehmen aus der Oxydierbarkeit der Verbindung zu einem Körper (Schmelzp. 246°) von der Zusammensetzung $C_{19}H_{12}O_4$, einem *Phenanthrenchinondimethylindandion* (XLI):

XLI.



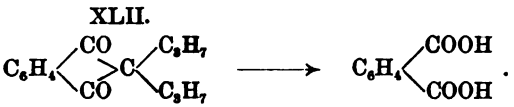
Durch Aufspaltung mit Alkali und nachfolgende Wasserabspaltung aus dem sauren Produkt wurde eine nicht einheitliche Krystallisation von der gleichen Zusammensetzung wie das Indandion, nämlich $C_{19}H_{14}O_2$, erhalten. Es scheint hier ein Gemisch zweier isomerer Lactone vorzuliegen, das nicht getrennt werden konnte.

Es soll hier noch eine Reihe älterer Versuche Erwähnung finden, die sich auf die Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Kohlenwasserstoffe und Thiophen beziehen. Diese Versuche haben zu einer Anzahl Substanzen, meist dipropylierter Indandione, geführt, die aber wegen der schwereren Zugänglichkeit keine so genaue

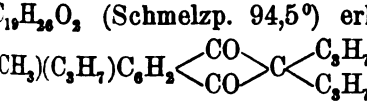
Digitized by Google

Untersuchung erfahren haben wie die Körper der Dimethylreihe. Entgegen den beim Dimethylmalonylchlorid, aber in Übereinstimmung mit den früher[1]) beim Diäthylmalonylchlorid gemachten Erfahrungen wurde bei der Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Benzol ein Öl von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$ (Siedep. 168—172° bei 14 mm) isoliert, das als das *Dipropylindandion* (XLII) anzusehen ist und dessen Konstitution durch Oxydation zu Phthalsäure bewiesen wird:

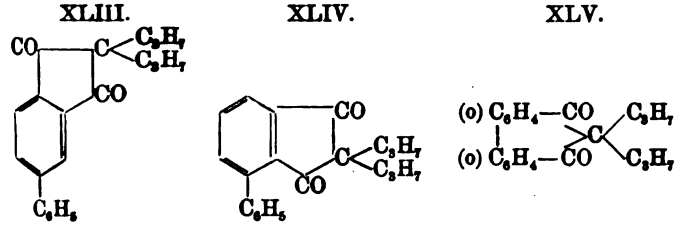
XLII.



Daneben wurde ein fester Körper vom Schmelzp. 106 bis 107° erhalten, dessen Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_2$ auf ein Dipropyl-dibenzoylmethan hinweist, von dem aber nicht festgestellt wurde, ob er sich von der symmetrischen oder unsymmetrischen Form des Dipropylmalonylchlorids ableitet (vgl. Formeln III und IV).

Auch bei der Kondensation von Benzolderivaten mit Dipropylmalonylchlorid wurden ringförmige Körper synthetisiert. Aus Cymol wurde das *Cymoldipropylindandion* $C_{19}H_{26}O_2$ (Schmelzp. 94,5°) erhalten, dem die Formel  zuzuerteilen ist, während für das aus Diphenyl entstehende Phenyl-benz-dipropylindandion $C_{21}H_{22}O_2$ (Schmelzp. 218—221,5°) die drei Formeln XLIII—XLV in Betracht zu ziehen sind. Ein Abbau zur Entscheidung dieser Frage wurde jedoch nicht durchgeführt.

XLIII. XLIV. XLV.



[1]) Diese Annalen **373**, 294 (1910).

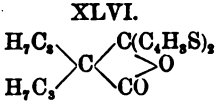
Digitized by Google

Ein einmaliger Versuch, Dipropylmalonylchlorid und Naphthalin zu kondensieren, lieferte keine faßbaren Produkte, wohl aber wurden bei der Einwirkung des Chlorids auf Acenaphthen zwei isomere Substanzen von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_2$ und vom Schmelzp. 154° und 126° isoliert, in denen die den Verbindungen der Dimethyl- und Diäthylreihe entsprechenden *Acenaphth-dipropylindandione* vorliegen.

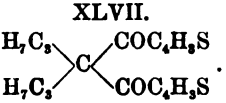
Durch Alkali wurde das Indandion vom Schmelzpunkt 154,5° zu einer *Acenaphthdipropylacetylcarbonsäure* (Schmelzp. 166—167°) aufgespalten.[1])

Gegen Thiophen verhält sich Dipropylmalonylchlorid ähnlich wie dies früher beim Diäthylmalonylchlorid festgestellt worden ist.[2]) Neben einem Öl von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}OS$ (Siedep. 158—163° bei 25 mm), welches als *Dipropylthiophenoylmethan* $(C_3H_7)_2.CH.CO.C_4H_3S$ anzusprechen ist, wurde eine gelbe, feste Substanz vom Schmelzpunkt 192,5° erhalten, deren Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_2S_2$ auf das *Dipropyldithiophenoylmethan* hinweist. Von den beiden möglichen Formeln XLVI und XLVII wird man der letzteren den Vorzug geben können, weil das Chlorid meistens in der symmetrischen Form reagiert.

XLVI.



XLVII.



Die charakteristischen Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure, die einem großen Teil der hier beschriebenen Substanzen eigen sind, sind am Schlusse des experimentellen Teils zusammengestellt.

---

[1]) Versuche mit Anthracen, Phenanthren und Reten lieferten teils ölige, teils amorphe Produkte.

[2]) Vgl. diese Annalen 373, 305 (1910).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. Über die Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf Kohlenwasserstoffe.

(Unter Mitarbeit von *Margarete Deckert.*)[1])

Das in folgenden Untersuchungen verwendete Dimethylmalonylchlorid verdanken wir der Firma E. Merck in Darmstadt. Dasselbe siedete bei 45—55° (22 mm). Franchimont[2]) gibt den Siedep. 165° (767,8 mm) an.

Zum Nachweis geringer Mengen des Chlorides ist das Anilid der Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2C(CONHC_6H_5)_2$, geeignet.[3])

Kondensation mit Benzol.

I. *Unter Verwendung von überschüssigem Benzol als Lösungsmittel.*

In eine Lösung von 50,7 g Dimethylmalonylchlorid (0,3 Mol) in 120 ccm Benzol wurden im Laufe von $1^1/_2$ Stunden 80 g Aluminiumchlorid eingetragen. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung trat sofort eine Reaktion ein, deren Heftigkeit später abnahm, bis nach 24stündigem Stehen zu ihrer Beendigung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Darauf wurde mit Eis-

[1]) Vgl. Margarete Deckert, Synthese und Abbau höherer Indandione, Diss. Göttingen 1912.

[2]) Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas 4, 207.

[3]) Die Lösungen von 3,4 g Chlorid (0,02 Mol) in 10 ccm Benzol und von 7,4 g Anilin (0,08 Mol) in 15 ccm Benzol verdickten sich beim Zusammengießen sofort zu einem Krystallbrei. Dieser wurde nach dem Abpressen auf Ton mit Wasser gewaschen und krystallisierte aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in weißen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Spießen vom Schmelzpunkt 202,5—203° (4,7 g). Das Anilid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in siedendem Chloroform leicht löslich.

I. 0,1518 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 19° u. 756 mm Druck.
II. 0,3036 g „ 25,9 ccm „ „ 20° „ 760 mm „ .

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2N_2$	Gef. I	Gef. II
N	9,92	9,97	9,71

Digitized by Google

wasser zersetzt, und durch Wasserdampf zunächst überschüssiges Benzol und ein wenig von einem gelben Öl (A), dem der angenehme Geruch des Isopropylphenylketons anhaftete, übergetrieben; als hierauf ein schwerflüchtiges, farbloses Öl folgte, das im Kühler zu weißen Krystallen erstarrte (B), wurde die Destillation abgebrochen.

Das mit Wasserdampf flüchtige, gelbe Öl (A) wurde mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers bei Atmosphärendruck destilliert. Von 50—230° gingen einige Tropfen von stechendem und darauf von 230—270° ein gelbes Öl von schwachem Geruch über (1,6 g), welches Spuren von Halogen enthielt. Die Analysen stimmten annähernd auf Dimethylindandion, aber das Öl erstarrte nicht, während das Dimethylindandion weiße Krystalle, Schmelzpunkt 107—108°, bildet.[1])

I. 0,2450 g (Siedep. 230—270°) gaben 0,6733 CO_2 u. 0,1482 H_2O.
II. 0,4497 g („ 250—270°) „ 1,2574 CO_2 „ 0,2672 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	75,88	74,95	76,26
H	5,75	6,77	6,65

Der Wasserdampfdestillationsrückstand (C), ein schon in der Wärme harter, brauner Kuchen, wurde durch Behandlung mit Äther in 13 g in Äther unlösliche, weiße Krystalle (D) und eine ätherische Lösung (E) zerlegt.

Das in Äther unlösliche Krystallmehl (D) ist in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin auch beim Kochen sehr schwer löslich, in Eisessig und einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in der Wärme leicht löslich. Alle diese Lösungsmittel erwiesen sich als ungeeignet zur Erlangung einheitlicher Körper. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Wasser, Essigester und Alkohol wurden schließlich 4—5 g gelbliche,

[1]) W. Wislicenus und A. Kötzle, diese Annalen **252**, 86 (1889). S. Gabriel und A. Neumann, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 954 (1886).

Digitized by Google

glänzende Nadeln gewonnen, von denen ein Teil zur Analyse wieder umkrystallisiert einen Körper ergab, der von 192° an weich werdend bei 193—194° schmolz und in derben, glänzenden, weißen Säulen krystallisierte.

I. 0,1584 g gaben 0,4722 CO_2 und 0,1039 H_2O.
II. 0,2920 g „ 0,8706 CO_2 „ 0,1906 H_2O.
III. 0,2690 g „ 0,8045 CO_2 „ 0,1740 H_2O.
IV. 0,1153 g „ 0,3456 CO_2 „ 0,0793 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef. I	II	III	IV
C	80,95	81,30	81,32	81,57	81,75
H	6,35	7,34	7,30	7,24	7,69

Der aus der ätherischen Lösung (E) nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde bei vermindertem Druck destilliert. Das halbfeste Destillat (23,8 g) wurde nach dem Digerieren mit kaltem Ligroin, Methyl- oder Äthylalkohol teilweise krystallinisch. Das weiße Krystallmehl wurde mit dem Anteil B (welcher gleichen Schmelzpunkt zeigte) vereinigt (6,7 g) und aus einem Gemisch von Wasser, Essigester und Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Es wurden flache, glänzende, weiße Nadeln erhalten, welche nicht ganz scharf bei 125° schmolzen und in Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme, in Chloroform, Eisessig und Benzol in der Kälte leicht löslich waren.

I. 0,2342 g gaben 0,6939 CO_2 und 0,1456 H_2O.
II. 0,2286 g „ 0,6802 CO_2 „ 0,1432 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef. I	II
C	80,95	80,81	81,15
H	6,35	6,95	7,01

Die beiden festen Körper sind, wie aus ihren Analysen hervorgeht, isomer und wohl als *Dimethyldibenzoylmethan* und als *Lacton der α-Dimethyl-β-diphenyl-β-oxypropionsäure* anzusehen. Von beiden wurde wegen ihrer äußerst schweren Trennbarkeit nur wenig in reinem Zustand erhalten; der niedriger schmelzende Körper ist wahrscheinlich noch durch Spuren des höher schmelzen-

Digitized by Google

den verunreinigt, da sein Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren ein wenig steigt.

II. *Kondensation molekularer Mengen Benzol und Dimethylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.*

50,7 g des Chlorides und 23,4 g Benzol (je 0,3 Mol), gelöst in 100 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden auf 52 g Aluminiumchlorid gegossen. Als die Reaktion nachließ, wurden weitere 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Am nächsten Tage wurde mit Eiswasser zersetzt und mit Dampf destilliert. Dabei ging zuerst der Schwefelkohlenstoff, darauf etwas nicht umgesetztes Chlorid und schließlich ein farbloses, angenehm riechendes Öl über (A). In dem Kolben verblieb ein Rückstand (B).

Das Öl (A), dessen Menge nach dem Trocknen in ätherischer Lösung über Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers 11 g betrug, wurde bei 24 mm Druck fraktioniert.

Die Hauptfraktion[1]) ging zwischen 115—122° (24 mm), und zwar ziemlich konstant bei 118°, über und bestand aus einem angenehm aromatisch riechenden, wasserhellen, leichtflüssigen Öl von der Dichte 0,83 bei 15°, dessen Analyse auf Isopropylphenylketon[2]) schließen ließ.[3])

I. 0,1693 g gaben 0,5002 CO_2 und 0,1225 H_2O.
II.[4]) 0,2448 g „ 0,7250 CO_2 „ 0,1784 H_2O.
III.[4]) 0,1014 g „ 0,3000 CO_2 „ 0,0760 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef. I	II	III
C	81,08	80,58	80,77	80,69
H	8,11	8,09	8,15	8,38

[1]) Die Fraktionen enthielten Spuren von Halogen.

[2]) Popoff, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1255 (1873). C. Schmidt, ebenda 22, 3250 (1889). Rattner, Dissert. Göttingen 1888 S. 8. Nef, diese Annalen **310**, 318 (1889). R. Reik, Monatsh. **1897**, 603.

[3]) Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Erkalten in weißen Nadeln, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich bei 95° veränderten und bei 99—100° schmolzen. Die Substanz konnte wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden.

[4]) Materialien eines zweiten Versuches.

Digitized by Google

Der Rückstand (B) bestand aus einem zähen, braunen Öl, welches, bei 15 mm Druck destilliert, ein teilweise erstarrendes Destillat ergab. Die festen Bestandteile wurden durch Verreiben mit kaltem Alkohol von dem Öl getrennt und letzteres nach dem Verdunsten des Alkohols nochmals im Vakuum destilliert, wobei das Destillat wiederum teilweise erstarrte. Durch vielfaches Umkrystallisieren der so erhaltenen Krystalle aus Alkohol konnten dieselben in zwei Körper zerlegt werden, welche mit den unter I beschriebenen beiden festen Isomeren vom Schmelzp. 194 und 125° identisch waren.

Aufspaltung der beiden festen Isomeren $C_{17}H_{16}O_2$.

1 g des Körpers vom Schmelzp. 194° wurde mit 10 ccm konz. Kalilauge (1:1) 5 Minuten gekocht, wobei sich ein starker Geruch nach Isopropylphenylketon bemerkbar machte. Der entstandene Klumpen wurde in heißem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren durch Zusatz von Salzsäure 0,3 g Säure in weißen Flocken ausgefällt. Beim Kochen mit Ligroin blieb ein Teil ungelöst, von diesem wurde abfiltriert, und beim Eintrocknen der Lösung blieb dann 0,1 g eines weißen Krystallmehls zurück, welches, bei 176° verändert und bei 179—180° schmelzend, ein in Wasser leicht lösliches Barium- und schwer lösliches Silbersalz gab. Bei einer Analyse der Substanz wurden 70,29 Proz. C und 5,76 Proz. H gefunden, doch konnte eine Formel nicht mit Sicherheit aufgestellt werden, da die geringe Ausbeute keine nähere Untersuchung zuließ.

Die Aufspaltung des Körpers vom Schmelzp. 125° verlief der vorigen sehr ähnlich und war ebenfalls von einem intensiven Geruch nach Isopropylphenylketon begleitet. Aus 1 g Ausgangsmaterial wurden 0,2 g eines weißen Produktes von saueren Eigenschaften erhalten, welches bei 120—175° schmolz. Ein einheitlicher Körper konnte aus dem Gemisch, welches zum Teil Benzoesäure zu enthalten schien, nicht isoliert werden.

Digitized by Google

Kondensation mit Cymol.

In eine Lösung von 33,8 g Dimethylmalonylchlorid und 26,8 g Cymol (je 0,2 Mol) in 70 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in 4 Stunden portionsweise 50 g Aluminiumchlorid eingetragen und die in der Kälte bald nachlassende Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbad im Gang erhalten. Am nächsten Tage wurde mit Wasser zersetzt und durch Wasserdampf Schwefelkohlenstoff, nicht umgesetztes Säurechlorid und Cymol abgeblasen. Darauf ging langsam ein gelbes, nicht nach Cymol riechendes Öl über, welches in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des letzteren gemeinschaftlich mit dem im Kolben verbliebenen, zähen, braunen Öl zunächst einer Vakuum- und dann wieder einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde.

Das mit Wasserdampf flüchtige Öl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nochmals im Vakuum fraktioniert; das Gesamtgewicht aller Fraktionen betrug 7 g. Die halogenfreie Hauptfraktion ging von 165—171° (14 mm) über und hatte einen konstanten Siedepunkt bei 168—169° (14 mm). Sie bestand aus einem ziemlich leichtflüssigen, gelben Öl von der Dichte 1,634 bei 15°, welches die Zusammensetzung des Cymoldimethylindandions hatte.

I. 0,2018 g gaben 0,5795 CO_2 und 0,1508 H_2O.
II. 0,2036 g „ 0,5814 CO_2 „ 0,1438 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	78,19	78,32	77,88
H	7,91	8,36	7,90

Ein Versuch zur Aufspaltung dieses Indandions mit Alkali führte zu einer zähen, öligen, nicht krystallisierenden Säure.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, ein halbfestes, braunes Öl, wurde nicht weiter untersucht.

Digitized by Google

Oxydation
des Cymoldimethylindandions zu Benzdimethylindandion-1,4-dicarbonsäure (Dimethylindandionterephthalsäure).

1 g Cymoldimethylindandion wurde mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser $7^1/_2$ Stunden auf 115—140° im Einschlußrohr erhitzt. Der Rohrinhalt wurde von einem zähen gelblichen Öl abgegossen und schied nach einstündigem Stehen und Anreiben etwa 0,1 g einer weißen, krystallinischen Säure aus, welche zunächst bei 110° in ihrem Krystallwasser schmolz. Nach dem Trocknen schmolz die Substanz bei 179—180°, war aber erst bei 188° klar durchgeschmolzen. Sie war in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Chloroform und Benzol weniger leicht löslich und gab ein krystallinisches, schwer lösliches Silbersalz.

0,1063 g gaben 0,2307 CO_2 und 0,0397 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_6$	Gef.
C	59,52	59,19
H	3,85	4,18

Diese Werte lassen auf das Vorliegen von Benzdimethylindandion-1,4-dicarbonsäure schließen. Das beobachtete Auftreten einer Fluoresceinreaktion ist vielleicht auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen.

Aus der salpetersauren Mutterlauge wurde durch starkes Einengen und Versetzen mit einigen Tropfen Wasser eine geringe Menge weißer Krystalle vom unscharfen Schmelzp. 205° erhalten.

Kondensation mit Naphthalin.

Je 50,7 g Chlorid und 38,4 g Naphthalin wurden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, im Laufe einer Stunde 60 g Aluminiumchlorid eingetragen und die in der Kälte träge Reaktion durch Erwärmen, Umschütteln und Verdünnen des entstandenen dunkelroten, dicken Breies durch weitere 50 ccm Schwefelkohlenstoff etwa 2 Stunden lang in ziemlich lebhaftem Gange erhalten. Nach dem Stehen über Nacht wurde der halbfeste Kuchen anfangs

Digitized by Google

unter Eiskühlung, zuletzt unter Erwärmen mit Wasser zersetzt und durch eine Wasserdampfdestillation der Schwefelkohlenstoff, nicht umgesetztes Säurechlorid und Naphthalin abgeblasen. Bei vier derartig ausgeführten Versuchen blieben von letzterem insgesamt 50,9 g zurück.

Die Destillationsrückstände von diesen 4 Versuchen, aus einem dunkelbraunen, zähen Öl bestehend, wurden vereinigt, mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers[1]) im Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bei vermindertem Druck destilliert. Bei 80—175° (14 mm) gingen 3 g einer farblosen, sauer reagierenden Flüssigkeit von stechendem Fettsäuregeruch über (Fraktion I), sodann folgte bei 200—245° (13 mm) ein gelbes Öl, dessen Hauptmenge bei 213—214° (12 mm) überging und noch in der Wärme krystallinisch erstarrte (Fraktion II). Das über 245° destillierende rote, zähflüssige Öl (16,7 g) (Fraktion III) zeigte auch nach einem Jahre nur geringe Ansätze zur Krystallisation. Der kohlige Destillationsrückstand war gering. Die Ausbeute an sofort krystallinisch erstarrendem Destillat (Fraktion II) betrug 143,9 g.[2])

Es stellte sich bald heraus, daß letzteres drei verschiedene Stoffe enthielt, deren Trennung ganz besondere Schwierigkeiten bot. Die Stoffe zeigen in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln oder Gemischen derselben nahezu dieselbe Löslichkeit. Viele und langwierige Bemühungen, eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation herbeizuführen, schlugen deshalb fehl. Auch eine fraktionierte Destillation des Körpergemisches führte nicht zum Ziel. Ebenso versagte ein Versuch unter Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampf.

---

[1]) Die letzten Reste des Äthers wurden hier, wie bei allen anderen der beschriebenen Kondensationen, mit freier Flamme bei Atmosphärendruck vertrieben, wodurch nachheriges Überschäumen im Vakuum verhütet wurde.

[2]) Das Rohprodukt war vor der Destillation durch Mischfraktionen von einem früheren Versuche her (etwa 5 g) vermehrt worden.

Digitized by Google

Das außerordentliche Krystallisationsvermögen der in Frage kommenden Körper ermöglichte schließlich die Trennung. Durch langsames Krystallisieren aus viel Alkohol oder Methylalkohol[1]) wurden große, wohlausgebildete Krystallindividuen der drei Stoffe erhalten, die durch Farbe und Form gut zu unterscheiden waren und durch mechanisches Auslesen getrennt werden mußten. Es krystallisierte

A. das *1,8-Naphthdimethylindandion* in durchsichtigen, farblosen oder gelblichen, derben, sechsseitigen Säulen von etwa 1 cm Länge und 1,5 mm Dicke,

B. das *1,2-Naphthdimethylindandion* in gelblichgrünen (bei einem früheren Versuch rötlichen), warzigen Krystallen und

C. das *2,3-Naphthdimethylindandion* in rötlichen oder weißen, meist feinen, 5 mm bis 1 cm langen, oft 2 cm langen und 1 mm dicken Spießen, die ausnahmsweise auch 5 cm Länge und 2 mm Breite erreichten.

Die Spieße und Säulen waren meist zu zentrischen Büscheln vereinigt, deren Kern oft von derberen Krystallen einer anderen Art gebildet wurde. Daneben waren einzelne, derbe Krystalle, Durchwachsungen und wohl auch Mischkrystalle vorhanden.

Durch Auslesen und darauffolgendes ein- bis dreimaliges Umkrystallisieren jeder Krystallart aus Alkohol oder Methylalkohol wurden 29,8 g 1,8-, 16 g 1,2- und 9,7 g 2,3-Naphthdimethylindandion gewonnen. Das 1,8-Indandion entsteht demnach in größter Menge. Außerdem wurde eine ansehnliche Menge von Mischfraktionen dieser drei Körper erhalten, welche nicht getrennt wurden, da das schon isolierte Material für die ausgeführten Untersuchungen hinreichte.

In reinem Zustande schmilzt das 1,8-Naphthdimethylindandion bei 100—101°, das 1,2-Indandion bei 120—121°,

[1]) Diese Lösungen sowie auch die ätherischen fluorescierten braungrün.

Digitized by Google

das 2,3-Indandion bei 137—137,5°. Alle drei Indandione krystallisieren dann aus Alkohol in weißen Nadeln, welche in Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff zerfließen, in Benzol, Eisessig und Äther in der Kälte, in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin in der Wärme leicht löslich und in Wasser unlöslich sind; die alkoholischen Lösungen zeigen oft Übersättigungserscheinungen.

A. *1,8-Naphthdimethylindandion.*

I. 0,1798 g gaben 0,5301 CO_2 und 0,0898 H_2O.
II. 0,1412 g „ 0,4150 CO_2 „ 0,0715 H_2O.
III. 0,2152 g „ 0,6324 CO_2 „ 0,1127 H_2O.
IV. 0,1617 g „ 0,4762 CO_2 „ 0,0842 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gef. I	II	III	IV
C	80,36	80,41	80,16	80,15	80,32
H	5,36	5,59	5,66	5,86	5,82

B. *1,2-Naphthdimethylindandion.*

I. 0,1860 g gaben 0,5475 CO_2 und 0,0913 H_2O.
II. 0,1921 g „ 0,5643 CO_2 „ 0,0964 H_2O.
III. 0,1662 g „ 0,4886 CO_2 „ 0,0863 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gef. I	II	III
C	80,36	80,28	80,11	80,18
H	5,36	5,49	5,61	5,81

C. *2,3-Naphthdimethylindandion.*

I. 0,1732 g gaben 0,5108 CO_2 und 0,0856 H_2O.
II. 0,1883 g „ 0,5559 CO_2 „ 0,0932 H_2O.
III. 0,1910 g „ 0,5623 CO_2 „ 0,0991 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gef. I	II	III
C	80,36	80,43	80,52	80,29
H	5,36	5,53	5,54	5,80

Versuche, die Ketogruppen des 1,8-Naphthdimethylindandions durch die gebräuchlichen Carbonylreagenzien nachzuweisen, führten zu keinem Erfolg.

Versuche zur Oxydation der Naphthdimethylindandione.

Je 1,5 g der drei isomeren Naphthindandione wurden mit 2 oder 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm

Digitized by Google

Wasser 7 Stunden im Einschlußrohr auf 120—140° erhitzt.

A. Das 1,8-Indandion lieferte bei dieser Behandlung hauptsächlich zwei stickstoffhaltige Substanzen ohne saure Eigenschaften: das Nitro-1,8-naphthdimethylindandion, schöne, glänzend gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 162°, welche in heißem Alkohol leicht löslich waren, und das Dinitro-1,8-naphthdimethylindandion, ein fast weißes, in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol unlösliches, in Chloroform schwer lösliches Mehl, welches, mehrfach aus Chloroform umkrystallisiert, mikroskopische, sechsseitige Täfelchen oder Säulchen bildete, welche, bei 230° schwach verändert, bei 245—248° unter Gasentwicklung schmolzen.

Substanz Schmelzp. 162°.

0,1131 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei 23° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_4N$	Gef.
N	5,22	5,55

Substanz Schmelzp. 245—248°.

0,1768 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_6N_2$	Gef.
N	8,94	8,81

Daneben wurde eine weiße Säure isoliert, welche in mikroskopischen, rechteckigen Täfelchen und Säulchen krystallisierte, nicht ganz scharf bei 237—239° unter Gasentwicklung schmolz und in Wasser schwer löslich war, und deren in büschelig vereinigten Spießen krystallisierendes Silbersalz sich in heißem Wasser löste. Ferner wurde eine weiße, saure Substanz erhalten, welche bei 180° zu schmelzen begann und bei 280° noch nicht durchgeschmolzen war. Es gelang nicht, hinreichende Mengen von diesen Substanzen für eine nähere Untersuchung darzustellen.

B. Aus 1,5 g 1,2-Indandion wurde 1 g eines gelben, nicht sauren, nicht ohne weiteres gut krystallisierenden, stickstoffhaltigen Produktes und aus der von diesem abgegossenen Salpetersäure 0,3 g einer stickstofffreien Säure gewonnen, welche in kaltem Wasser schwer, in

Digitized by Google

heißem ziemlich leicht löslich war und aus diesem in glänzenden, weißen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen krystallisierte, die bei 154° sich zu verändern begannen, bei 227° unter lebhafter Gasentwicklung schmolzen und eine gelbgrüne Fluoresceinreaktion zeigten. Nach dem Trocknen bei 110° — das Gewicht nahm hierbei um etwa 7 Proz. ab — schmolz die Säure bei 229—233° unter Gasentwicklung nach kurz vorher eintretender Verfärbung. Das in heißem Wasser lösliche Silbersalz krystallisierte in mikroskopischen, zu zentrischen Büscheln zusammengelagerten Nädelchen.

Die Analyse ließ auf *1,2-Benzdimethylindandion-3,4-dicarbonsäure* schließen.

I. 0,1128 g gaben 0,2446 CO_2 und 0,0422 H_2O.
II. 0,1648 g „ 0,3549 CO_2 „ 0,0605 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	59,52	59,14	58,73
H	3,85	4,19	4,11

C. Die bei der Behandlung des 2,3-Indandions mit Salpetersäure auftretenden stickstoffhaltigen Substanzen wurden nicht näher untersucht. Aus der von diesen abgegossenen Salpetersäure krystallisierten bei längerem Stehen feine, weiße Nadeln, welche in Benzol sehr schwer, in kaltem Wasser schwer und in heißem ziemlich leicht löslich waren und aus diesem umkrystallisiert bei 186 bis 187° unter lebhafter Gasentwicklung schmolzen.

Eine Analyse gab keinen Aufschluß über die Konstitution (Gef.: C 55,40, H 1,76).

Nach dem Eintrocknen der wäßrigen Mutterlauge blieben lange, sehr feine Nadeln vom nicht ganz scharfen Schmelzp. 200° zurück.

Aufspaltung des 1,8-Naphthdimethylindandions zur Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure.[1])

Mengen von 1—2 g Indandion wurden mit 10 ccm konz. Kalilauge (1:1) verkocht, schmolzen zusammen und

[1]) In der Dissertation von M. Deckert ist der Dimethylacetylrest als „isobutyryl" bezeichnet.

Digitized by Google

ballten sich momentan oder nach wenigen Minuten zu einem harten, weißen bis rötlichen Klumpen zusammen, welcher noch etwa 2 Minuten gekocht, in Wasser gelöst und von Spuren unveränderten Indandions abfiltriert wurde. Auf Übersättigen des Filtrats mit Salzsäure fiel eine weiße, noch in der Wärme erhärtende Säure aus, die bei einmaligem, langsamen Krystallisieren aus Alkohol sich in durchsichtigen, derben, sechsseitigen Säulen und rechteckigen und sechsseitigen Tafeln abschied, welche sich bei 154° zu verändern begannen und bei 158,5—159,5° schmolzen, in Wasser unlöslich und in warmem Alkohol sehr leicht löslich waren. Die Ausbeute war ziemlich quantitativ, z. B. lieferten 3 g Indandion 3,2 g rohe und 2,9 g reine Spaltsäure.

0,1924 g gaben 0,5248 CO_2 und 0,1047 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_3$	Gef.
C	74,35	74,39
H	5,82	6,09

Beim vorsichtigen Eindunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure blieben glänzende, weiße, zu zentrischen Büscheln vereinigte Säulchen zurück.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Ammoniumsalzlösung krystallisierte ein in heißem Wasser lösliches Silbersalz in mikroskopischen, rechteckigen Tafeln.

Bariumchlorid fällte aus der Lösung des Ammoniumsalzes ein sehr schwerlösliches Bariumsalz in winzigen, undeutlichen Kryställchen aus.

Aufspaltung des 1,2-Naphthdimethylindandions zur Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure.

Durch die gleiche Behandlung wie oben wurden aus 1 g von diesem Indandion 1,1 g rohe Spaltsäure erhalten. Aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol krystallisierte sie in weißen, dicken, prismatischen Säulen oder feinen Spießen, welche nicht ganz scharf bei 153—154° ohne Gasentwicklung schmolzen und in Alkohol in der Kälte, in Äther und Benzol in der Wärme leicht löslich und in

Digitized by Google

Ligroin auch beim Kochen sehr schwer löslich waren. Die Säure reizte schon in festem Zustande, noch viel mehr in geschmolzenem, heftig die Schleimhäute. Das Natriumsalz war in Wasser schwer löslich und gallertartig.

0,2073 g gaben 0,5658 CO_2 und 0,1157 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_3$	Gef.
C	74,35	74,44
H	5,82	6,24

Aufspaltung des 2,3-Naphthdimethylindandions zur Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure.

Beim Verkochen mit konz. Kalilauge spaltete sich dieses Indandion ebenso leicht wie die beiden anderen zu einem festen Kaliumsalz auf; die Säure wurde aus dessen Lösung durch Salzsäure meistens als rötliches, über Nacht erhärtendes Öl ausgefällt. Bei langsamem Krystallisieren aus Alkohol, in welchem die Säure sehr leicht löslich war, gelingt es zuweilen zu Rosetten vereinigte, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 164—165,5° zu gewinnen; gewöhnlich aber wurde die Säure, die zur öligen Abscheidung neigt, aus wäßrigem Alkohol in undeutlichen, rosa gefärbten Krystallen Schmelzp. 162,5 bis 165° erhalten. Aus 1,5 g Indandion wurden 1,3 g reine Säure erhalten.

0,1866 g gaben 0,5068 CO_2 und 0,1037 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_3$	Gef.
C	74,35	74,07
H	5,82	6,22

Oxydation der Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure zu Naphthalsäureanhydrid.

1,4 g Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure wurden mit 1 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 7 Stunden im Einschlußrohr auf 125° erhitzt und der Rohrinhalt, gelbliche, flache Nadeln, mit Wasser herausgespült und abfiltriert (1 g). Aus Chloroform unter Zusatz von wenig Alkohol schieden sich glänzende, weiße,

Digitized by Google

flache Nadeln ab (0,8 g), welche nach vorheriger geringer Veränderung bei 271—272° ohne Gasentwicklung schmolzen und stickstofffrei waren.

I. 0,1882 g gaben 0,4974 CO_2 und 0,0564 H_2O.
II. 0,1967 g „ 0,5200 CO_2 „ 0,0512 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_6O_3$	Gef. I	Gef. II
C	72,73	72,08	72,10
H	3,03	3,35	2,91

Durch Analyse und Eigenschaften wurde die Substanz mit Naphthalsäureanhydrid identisch befunden. Der Schmelzpunkt des Präparats lag zwischen dem von Behr und Dorp[1]) (266°) und dem von Jaubert[2]), Graebe und Gfeller[3]) (274°) angegebenen.

Oxydation der Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure.

A. ***Mit Salpetersäure im Einschlußrohr.*** Bei sechsständigem Erhitzen der Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure mit 1 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser auf 120—130° wurde eine weiße, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188—189° unter Gasentwicklung schmelzende Säure erhalten, welche in Wasser schwer löslich war. Die Ausbeute war beim Umkrystallisieren aus Alkohol schlecht, da sich die Substanz in diesem schwer löste, sodann aber nur unvollkommen sich wieder abschied.

0,1231 g gaben 0,2536 CO_2 und 0,0355 H_2O.

	Ber. für $C_9H_4O_5$	Gef.
C	56,3	56,19
H	2,0	3,23

Die Analysenwerte liegen in der Gegend der für das Anhydrid einer Benzoltricarbonsäure berechneten Werte, doch konnte nicht festgestellt werden, ob das

[1]) Behr und Dorp, diese Annalen 172, 267 (1874).
[2]) Jaubert, Gazz. chim. [1] 25, 247 (1894).
[3]) Graebe und Gfeller, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 654 (1892).

Digitized by Google

Anhydrid der 1,2,3-Benzoltricarbonsäure vorliegt, da die geringe Substanzmenge keine nähere Untersuchung gestattete.

B. *Durch Kochen mit Salpetersäure in Eisessiglösung zu 1,2-Naphthalindicarbonsäure.* Mengen von 0,5 — 1 g Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure wurden bei verschiedenen Versuchen in 5 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze 2—5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzugetropft. Die Einwirkung ging nicht immer mit derselben Intensität vor sich. Während mitunter die Reaktion plötzlich und heftig einsetzte, trat bei anderen Versuchen eine langsame Gasentwicklung ein, die durch 20 Minuten langes Erwärmen unterstützt wurde.

Durch Wasser wurden ölige, weiße Flocken (A) von neutralem Charakter ausgefällt.

Aus der davon abfiltrierten Lösung (B) krystallisierte nach dem Einengen eine Säure in weißen oder gelblichen, aus mikroskopischen Säulchen bestehenden Blättchen, welche sich bei 170° zu verändern begannen und bei 174—175° unter Gasentwicklung schmolzen, beim Erkalten wieder erstarrten und dann bei 168° schmolzen.

0,1820 g gaben 0,4443 CO_2 und 0,0644 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_8O_4$	Gef.
C	66,66	66,58
H	3,70	3,96

Die Analyse weist auf eine Naphthalindicarbonsäure hin, Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmen mit den von Cleve[1]) über die 1,2-Naphthalindicarbonsäure gemachten Angaben überein.

Die Säure löste sich in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht. In Alkohol, Äther und Eisessig war sie schon in der Kälte leicht und in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. In Soda löste sie sich unter Aufbrausen, auf Zusatz von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2476 (1892).

Digitized by Google

Essigsäure krystallisierten mikroskopische, weiße, zu zentrischen Büscheln vereinigte Nädelchen, welche bei 300° nicht schmolzen, wahrscheinlich das von Cleve beschriebene saure Natriumsalz. Das Silbersalz war flockig und schwer löslich.

In den durch Wasser ausgefällten Anteilen (A) liegt das Anhydrid der 1,2-Naphthalindicarbonsäure vor; aus Alkohol krystallisierte es in weißen Nädelchen, die, bei 165° sinternd, bei 168—169° ohne Gasentwicklung schmolzen und, wieder erstarrt, denselben Schmelzpunkt zeigten, während Cleve den Schmelzp. 165° angibt. Dasselbe war in Benzol und Äther leicht, in Alkohol in der Kälte schwer und in der Wärme leicht löslich und löste sich in Wasser beim Kochen.

Bei längerer Berührung mit Alkohol geht das schwer lösliche Anhydrid in ein leicht lösliches saueres Produkt, wahrscheinlich die Estersäure, über.

Oxydation der Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure zu 2,3-Naphthalindicarbonsäure.

A. *Durch Erhitzen mit Salpetersäure unter Druck.* Nach sechsstündigem Erhitzen von 1,3 g Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure mit 1 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser auf 120° im Einschlußrohr hatte sich ein gelbliches Krystallmehl gebildet, welches sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrte und mit diesem herausgespült und gewaschen 1 g betrug. Dieses wurde aus Alkohol, in welchem es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich war, aber schwer sich wieder abschied, umkrystallisiert und dadurch 0,7 g einer undeutlich krystallisierten, etwas gelblichen, stickstofffreien Säure erhalten, welche nach einer geringen Veränderung von 237° an bei 241° unter Gasentwicklung schmolz, und deren Analyse auf eine Naphthalindicarbonsäure hinwies.

I. 0,1801 g gaben 0,4366 CO_2 und 0,0638 H_2O.
II. 0,1851 g „ 0,4487 CO_2 „ 0,0675 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_8O_4$	Gef. I	Gef. II
C	66,66	66,12	66,11
H	3,70	3,96	4,08

B. *Durch Kochen mit Salpetersäure in Eisessiglösung.* 1,1 g Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure wurden in 2 ccm Eisessig gelöst und im Laufe einiger Minuten in der Siedehitze 1,5 ccm Salpetersäure (Dichte 1,4) hinzugefügt. Unter Entwicklung nitroser Dämpfe fielen hierbei noch in der Hitze weiße Krystalle aus, auf Zusatz von Wasser schieden sich dann weitere bald erhärtende, weiße Flocken ab. Die Krystallisation ging beim Digerieren mit kaltem, verdünnten Ammoniak teilweise in Lösung.

Der ungelöste Teil wurde abfiltriert und durch Kochen mit 10 prozentiger Natronlauge klar gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch Salzsäure ein aus mikroskopischen Spießen bestehendes, weißes Krystallmehl (0,4 g) ausgefällt, welches nach einer geringen Verfärbung von 210° an scharf bei 239—240° unter Gasentwicklung schmolz.

0,1825 g gaben 0,4477 CO_2 und 0,0686 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_8O_4$	Gef.
C	66,66	66,91
H	3,70	4,20

Die so erhaltene Naphthalindicarbonsäure ist mit der nach der Methode A erhaltenen identisch.

Aus der ammoniakalischen Lösung wurden noch 0,2 g etwas weniger reines Material gewonnen.

Die 2,3-Naphthalindicarbonsäure ist sehr schwer in kaltem und wenig in heißem Wasser löslich und krystallisiert daraus in feinen, langen, mikroskopischen Spießen. In heißem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, in kaltem schwer, in Äther und heißem Eisessig ziemlich schwer und in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer. Am besten läßt sich die Säure aus heißem Eisessig umkrystallisieren, aus welchem sich mikroskopische, kurze, beiderseits zugespitzte Säulen abscheiden, die das Aussehen von Schiffchen haben. Beim

Digitized by Google

Verschmelzen mit Resorcin und Lösen der Schmelze in verdünnter Natronlauge zeigte sich eine intensive, grüne Fluorescenz bei rötlicher Färbung in durchfallendem Licht.

Sublimation führte zum Anhydrid, glänzenden, weißen Nädelchen, welche von 239° an ein wenig sinternd bei 245° ohne Gasentwicklung schmolzen und in Chloroform sehr leicht, in Benzol und Äther weniger leicht und in Alkohol in der Kälte schwer und in der Wärme leicht löslich waren.

Das grüne Kupfersalz krystallisierte in mikroskopischen Spießen, das rotbraune Ferrisalz und das weiße Silbersalz bildeten flockige Niederschläge. Die Säure war in wäßriger Soda leicht löslich, auf Zusatz von Essigsäure krystallisierten aus dieser Lösung mikroskopische Spieße aus, welche bei 250° noch nicht schmolzen. Wahrscheinlich stellen letztere ein saures Natriumsalz dar, welches demjenigen der 1,2-Naphthalindicarbonsäure analog ist.[1])

Überführung der Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure in das Lacton der Naphthalin-1-dimethylacetyl(enol)-8-carbonsäure.

3,4 g trocknes Rohmaterial der Säure wurden im Reagensglas über freier Flamme so lange vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt, bis aus der geschmolzenen Masse keine Gasbläschen mehr aufstiegen. Der Schmelzfluß erstarrte beim Erkalten sofort zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde mit 10 prozentiger Natronlauge in der Kälte verrieben und filtriert. Aus dem Filtrat wurden durch Salzsäure 0,2 g des Ausgangsmaterials ausgefällt; der ungelöste Rückstand (2,6 g) löste sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierte aus diesem beim Erkalten in glänzenden, gelben, langen, zu Büscheln vereinigten Spießen, welche sich bei 116° veränderten und bei 117,5—118,5° schmolzen. Die Ana-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2477 (1892).

Digitized by Google

lyse ließ auf das Lacton der Naphthalin-1-dimethylacetyl(enol)-8-carbonsäure schließen.[1])

I. 0,1854 g gaben 0,5484 CO_2 und 0,0907 H_2O.
II. 0,1944 g „ 0,5721 CO_2 „ 0,0968 H_2O.
III. 0,1986 g „ 0,5825 CO_2 „ 0,0976 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gef. I	II	III
C	80,36	80,67	80,26	79,99
H	5,36	5,47	5,57	5,50

Das Lacton zerfließt in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ist sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht löslich in Äther und Alkohol in der Wärme, schwer in der Kälte und unlöslich in Wasser.

Die in gleicher Weise wie bei den Naphthalindimethylacetylcarbonsäuren ausgeführte Oxydation des Lactons durch Kochen mit Salpetersäure in Eisessiglösung ergab flache, glänzende, weiße Nadeln (Schmelzpunkt 270—271°), welche sich als Naphthalsäureanhydrid erwiesen.

Durch Kochen mit 10 prozentiger Natronlauge wurde das Lacton nicht verändert, durch Aufkochen mit konzentrierter Kalilauge (1 : 1) hingegen momentan zu Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure aufgespalten.

Beim Zusammenbringen des Lactons mit Brom in Chloroformlösung wurde ein aus Alkohol in weißen, mikroskopischen Stäbchen krystallisierendes Bromderivat (Schmelzp. 141°) erhalten.

Verhalten der Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure beim Erhitzen.

Beim gelinden Erhitzen über den Schmelzpunkt mit freier Flamme und bei einstündigem Erhitzen im Ölbad auf 170° und auf 200° war keine Gasentwicklung zu beobachten; der erstarrte Schmelzfluß bestand aus unveränderter Säure. Stärkeres Erhitzen über freier Flamme führte nur zu einer zähen, dunklen Schmiere.

[1]) In der Dissertation von M. Deckert findet sich an Stelle von „dimethylacetyl(enol)" die Bezeichnung „oxyisobuten".

Digitized by Google

Überführung der Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure in das Lacton der Naphthalin-2-dimethylacetyl(enol)-3-carbonsäure.

Diese Säure gab ebenso wie die Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Wasser ab unter Entwicklung von Dämpfen, welche die Schleimhäute stark reizten; aus 0,8 g roher Säure wurden 0,1 g unverändertes Ausgangsmaterial und 0,4 g rohes Lacton erhalten. In Alkohol ist es in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich und schied sich daraus als fast weißes, undeutlich krystallisiertes Mehl ab, welches bei 174—175° nach kurzer vorheriger Veränderung schmolz.

0,1524 g gaben 0,4489 CO_2 und 0,0770 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gef.
C	80,36	80,33
H	5,36	5,65

Kondensation mit Acenaphthen.

In eine Lösung von 30,8 g Acenaphthen und 33,8 g Dimethylmalonylchlorid (0,2 Mol) in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden im Laufe von 2 Stunden 60 g Aluminiumchlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbade portionsweise eingetragen, dann wurde die Reaktion über Nacht sich selbst überlassen und am folgenden Tage zu ihrer Beendigung weitere 2 Stunden erwärmt. Das aus einem dunkelroten Brei bestehende Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt und durch Wasserdampf im Laufe von 10 Stunden der Schwefelkohlenstoff, nicht umgesetztes Säurechlorid und 12,1 g unverändertes Acenaphthen übergetrieben.

Das mit Wasserdampf nicht flüchtige Kondensationsprodukt, ein noch in der Wärme fest werdender, dunkelgrüner Klumpen, wurde mit kaltem Äther digeriert, wobei fast alles in Lösung ging. Die braungrün fluorescierende, ätherische Lösung wurde von 1,5 g eines grünschwarzen Mehles abfiltriert und über Chlor-

Digitized by Google

calcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die zurückbleibende feste, dunkelbraune Masse im Vakuum destilliert. Bei 150° (15 mm) setzte die Destillation eines rotgelben Öles ein; darauf stieg die Temperatur sehr rasch bis 250°. Die Hauptmenge ging bei 250—270° (15 mm) über. Als bei 290° (16 mm) Zersetzungsdämpfe auftraten, wurde die Destillation abgebrochen. Das aus der Vorlage herausgeschmolzene Destillat (21 g) krystallisierte sofort in langen Nadeln und wurde nach dem vollständigen Erkalten mit wenig Alkohol verrieben, um es von etwas anhaftendem Öl zu befreien, wobei 18,5 g hellgelbe Krystalle ungelöst blieben. Diese wurden in heißem Alkohol gelöst.

Die aus der alkoholischen Lösung zuerst abgeschiedenen hellgelben Krystalle bestanden teils aus sehr flachen, bis zu 2 cm langen, an den Enden ausgefransten Nadeln, teils aus derben Säulen. Dieselben erwiesen sich indessen als identisch (Fraktion I) und bildeten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol glänzende, weiße, von 125° an sinternde Spieße vom Schmelzpunkt 127,5—129°, in denen das 5,6-Acenaphthdimethylindandion vorliegt.

I. 0,2405 g gaben 0,7186 CO_2 und 0,1234 H_2O.
II. 0,2644 g „ 0,7912 CO_2 „ 0,1367 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	81,57	81,49	81,61
H	5,64	5,74	5,78

Aus den alkoholischen Mutterlaugen von Fraktion I krystallisierte ein Gemisch von derben Säulen und feinen Nädelchen, welche durch Auslesen getrennt werden konnten.

Die kleinen Nadeln (Schmelzp. bis 170°) ergaben zweimal aus Alkohol umkrystallisiert lichtgelbe Nädelchen, welche bei 176,5—177,5° schmolzen und ebenfalls die Zusammensetzung von Acenaphthdimethylindandion hatten. Dieser Körper, für dessen Konstitution zwei Formeln in

Digitized by Google

Betracht kommen, möge als Iso-acenaphthdimethylindandion bezeichnet werden.

I. 0,2110 g gaben 0,6293 CO_2 und 0,1098 H_2O.
II. 0,1762 g „ 0,5250 CO_2 „ 0,0925 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	81,57	81,34	81,26
H	5,64	5,82	5,87

Das 5,6-Acenaphthdimethylindandion zeichnet sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus, und es können leicht Krystalle bis zu 4 cm Länge erhalten werden, die sich mitunter zu einer 1 cm breiten Fläche zusammenlagern. Bei Vorversuchen waren Krystalle von brauner Färbung, aber gleichem Schmelzpunkt erhalten worden. Beide Indandione haben etwa die gleichen Löslichkeitseigenschaften, doch ist das 5,6-Indandion allgemein das leichter lösliche. Sie sind in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester und Eisessig in der Kälte leicht löslich, in Alkohol, Äther und Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und in Wasser unlöslich.

Oxydation des 5,6-Acenaphthdimethylindandions zu 1,8-Naphthdimethylindandion-4,5-dicarbonsäure.

4 g Indandion wurden in 20 ccm über Chromtrioxyd destilliertem Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 8 g Natriumbichromat in 20 ccm Eisessig versetzt, wobei die Farbe der Lösung in dunkelgrün umschlug. Nach 10 Minuten langem, gelinden Sieden wurde Wasser hinzugefügt; dabei schieden sich bald erhärtende, orangefarbene Flocken aus. Diese wurden mit 10 prozentiger Sodalösung eine Stunde erwärmt und filtriert. Aus dem dunkelbraunen Filtrat fiel auf Zusatz von Salzsäure eine Substanz von saueren Eigenschaften in weißen, mikroskopischen Spießen vom nicht ganz scharfen Schmelzp. 175° aus. Der in Soda ungelöste Rückstand bestand zum größten Teil aus unverändertem Indandion und wurde noch zweimal auf gleiche Weise

Digitized by Google

nachoxydiert. So wurden insgesamt 3,4 g Säure erhalten. Diese wurde in Alkohol gelöst, in welchem sie sich schwer löste, aber sehr unvollkommen sich wieder abschied; es wurden 0,5 g eines schwach bräunlich gefärbten Pulvers gewonnen, welches bei 200° schwach verändert war und bei 208—209° schmolz. Nach dem Eintrocknen der Mutterlaugen blieb ein dunkelbraunes Öl von saueren Eigenschaften zurück.

I. 0,1976 g gaben 0,4831 CO_2 und 0,0676 H_2O.
II. 0,0727 g „ 0,1748 CO_2 „ 0,0318 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	65,36	66,68[1])	65,58[2])
H	3,88	3,83	4,89

Die Analyse deutet auf 1,8-Naphthdimethylindandion-4,5-dicarbonsäure hin.

Zur Überführung in das Anhydrid wurde die Säure, die beim Erhitzen auf 110° keine Gewichtsabnahme zeigte, bei 130—140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Schmelzpunkt änderte sich dabei nur wenig (Schmelzpunkt 207—208°).

0,1393 g gaben 0,3548 CO_2 und 0,0526 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{10}O_5$	Gef.
C	69,36	69,46
H	3,43	4,22

Aufspaltung der Acenaphthdimethylindandione.

Das 5,6-Acenaphthdimethylindandion verwandelte sich beim Kochen mit konz. Kalilauge (1:1) in wenigen Minuten in einen harten Klumpen, der in warmem Wasser gelöst und von wenig unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Salzsäure in krystallinischen Flocken die Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure in guter Ausbeute aus; 1 g

[1]) Der zu hohe Kohlenstoffwert ist durch eine geringe Beimischung von Anhydrid verursacht.

[2]) Material von einem zweiten Versuch, Schmelzp. 209,5—210,5° (von 205° an Veränderung).

Digitized by Google

Indandion gab bei verschiedenen Versuchen 0,9—1,1 g rohe Säure. Diese krystallisierte aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in weißen, mikroskopischen, nicht gut ausgebildeten Täfelchen. Dieselben färbten sich von 172° an gelb und schmolzen bei 176° unter Gasentwicklung, waren in Chloroform leicht, in Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und zeigten in alkoholischer und in Eisessiglösung violette Fluorescenz.

0,1314 g gaben 0,3651 CO_2 und 0,0732 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$	Gef.
C	76,09	75,78
H	6,01	6.23

Das Isoacenaphthdimethylindandion war schwer spaltbar. 0,6 g Indandion mußten 15 Minuten mit konz. Lauge verkocht werden und gaben 0,5 g rohe Säure. Durch wiederholtes Umkrystallisieren erst aus Alkohol, dann aus Benzol wurde eine geringe Menge von einem in mikroskopischen Nädelchen krystallisierten, weißen Mehl erhalten, welches von 137° an sinternd bei 200—201° schmolz.

Überführung der Acenaphthendimethylacetylcarbonsäuren in Lactone von Acenaphthendimethylacetyl(enol)carbonsäuren.

1,1 g rohe Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure schmolz, im Reagensglas vorsichtig erhitzt, unter Gasentwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen. Nachdem kurze Zeit im Schmelzfluß erhalten worden war, wurde die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze mit kalter, 10prozentiger Natronlauge digeriert, wobei 0,6 g rotgelbes Krystallmehl ungelöst blieben, während aus dem Filtrat 0,2 g Säure zurückgewonnen wurden. Das erhaltene Lacton der Acenaphthen-5-dimethylacetyl(enol)-6-carbonsäure wurde in Alkohol, in welchem es auch in der Siedehitze schwer löslich war, gelöst und fiel beim Erkalten in feinen, orangefarbenen Nädelchen (0,5 g) aus, welche, von 173° an verändert, bei 175—176° schmolzen.

Digitized by Google

0,1698 g gaben 0,5056 CO_2 und 0,0822 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$	Gef.
C	81,57	81,21
H	5,64	5,42

Die verschiedenen, nicht einheitlich krystallisierenden und unscharf schmelzenden Fraktionen der Spaltsäure des Isoacenaphthdimethylindandions wurden vereinigt über den Schmelzpunkt erhitzt in der Hoffnung, zu einem besser krystallisierenden Lacton zu gelangen, das vielleicht leichter isoliert werden konnte. Der erstarrte Schmelzfluß hinterließ beim Verreiben mit kalter, 10 prozentiger Natronlauge ein bräunliches Mehl, welches, mehrfach aus Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich war, umkrystallisiert, unscharf bei 242—246° schmolz. Das Produkt war wieder nicht einheitlich; denn unter dem Mikroskop waren verschiedene Krystallformen zu erkennen.

Oxydation des Lactons der Acenaphthen-5-dimethylacetyl(enol)-6-carbonsäure zum Anhydrid der 5,6-Acenaphthen-dicarbonsäure (Acenaphthalsäureanhydrid).

Nach einigen Vorversuchen mit reinem Ausgangsmaterial wurden 0,7 g rohes Lacton (nicht umkrystallisiert, aber aus reinem Indandion hergestellt) in 10 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze 0,5 ccm Salpetersäure (Dichte 1,4) mit 0,5 ccm Wasser gemischt hinzugetropft, wobei ein plötzlicher Farbenumschlag von Orange in Hellgelb und gleich darauf eine Krystallisation eintrat, welche durch Ausfällen mit Wasser vermehrt wurde. Diese wurde, da sie in Alkohol fast unlöslich, in Chloroform schwer löslich war, in letzterem gelöst und kam langsam, auf Zusatz von Alkohol etwas rascher, in hellbraunen, teils sechseckigen Blättchen (0,3 g) heraus, welche sich von 220° an dunkler färbten und bei 293 bis 294° nach kurz vorhergehendem Sintern ohne Gasentwicklung schmolzen. Die Analyse weist hin auf das Anhydrid der 5,6-Acenaphthendicarbonsäure (Acenaphthalsäure).

Digitized by Google

I. 0,1784 g gaben 0,4870 CO_2 und 0,0620 H_2O.
II. 0,1843 g „ 0,5055 CO_2 „ 0,0602 H_2O.[1])

	Ber. für $C_{14}H_8O_3$	Gef. I	Gef. II
C	74,97	74,45	74,80
H	3,62	3,89	3,65

Die Verbindung war schwer in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff und etwas leichter in Eisessig löslich und krystallisierte aus letzterem in Nädelchen.

In 10 prozentiger Natronlauge löste sie sich in der Kälte nicht, wohl aber beim Kochen vollständig auf; Salzsäure fällte aus dieser Lösung eine flockige, voluminöse, weiße Säure aus, welche in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform äußerst schwer löslich war. Durch Auskochen mit Chloroform gereinigt, färbte sich die Säure von 240° an dunkler und schmolz nach kurzem Sintern bei 293—294° ohne Gasentwicklung; sie verhält sich demnach wie die Naphthalsäure, die beim Erhitzen unterhalb ihres Schmelzpunktes in das Anhydrid übergeht.

Charakteristisch für die Acenaphthalsäure ist die Reaktion mit konz. Schwefelsäure; sie gibt damit eine schwach gelbe, prachtvoll himmelblau fluorescierende Lösung. Weder die Säure noch das Anhydrid zeigten beim Zusammenschmelzen mit Resorcin Fluoresceinreaktion.

Durch vorsichtiges Eindunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure wurde das Ammoniumsalz in mikroskopischen, rechteckigen Tafeln erhalten, welches von 270° an sich verändert, bei 283° schmilzt.

Charakteristisch für die Säure ist ferner das schwerlösliche Bariumsalz, welches auf Zusatz von Bariumchlorid zu der Lösung des Ammoniumsalzes in mikroskopischen, sehr flachen, ausgezahnten Nadeln krystallisiert, die sich zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammen-

[1]) Die zu der zweiten Analyse verwendete Substanz war mit Ammoniak gewaschen und nochmals aus Chloroform umkrystallisiert, da die ungenaueren Werte der ersten Analyse eine geringe Beimischung von 5,6-Acenaphthendicarbonsäure vermuten ließen.

Digitized by Google

lagern. Das auf Ton getrocknete Salz blieb bei 300° noch unverändert.

Silbernitrat fällte aus der Lösung des Ammoniumsalzes einen flockigen, weißen Niederschlag.

Oxydation der Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure und der Acenaphthalsäure.

Beide Säuren gehen bei der Oxydation in 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure über.

0,9 g Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure wurden in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer warmen Lösung von 6 g Kaliumpermanganat in etwa 120 ccm Wasser versetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Lösung mit Alkohol entfärbt, vom Braunstein abgesaugt und das wasserhelle Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Anreiben schied sich ein schneeweißes Krystallmehl ab (0,4 g, Fraktion I). Aus den Mutterlaugen schieden sich nach dem Einengen weitere 0,25 g gelbliche, bei 260 bis 270° verkohlende Krystalle ab (Fraktion II). Eine Probe der Fraktion I zeigte beim Erhitzen auf 300° keine sichtbare Veränderung. Aus verdünnter alkalischer Lösung krystallisierten auf Zusatz von Salzsäure nach einigen Minuten mikroskopische Spieße. Die Säure, welche sich am Licht oberflächlich ein wenig verfärbte, war sehr schwer in siedendem Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in siedendem Wasser und Eisessig löslich und zeigte Fluoresceinreaktion beim Verschmelzen mit Resorcin.

I. 0,2050 g gaben 0,4175 CO_2 und 0,0651 H_2O.
II. 0,2033 g „ 0,4140 CO_2 „ 0,0644 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8O_6$	Gef. I	Gef. II
C	55,24	55,54	55,54
H	2,66	3,55	3,54

Zur Charakterisierung wurde die Säure durch Trocknen bei 140° bis zur Konstanz in das Anhydrid

Digitized by Google

übergeführt, welches ein wenig bräunlich gefärbt war und beim Erhitzen auf 300° unverändert blieb.

0,2238 g gaben 0,5100 CO_2 und 0,0333 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_4O_6$	Gef.
C	62,69	62,15
H	1,49	1,66

Analyse und Eigenschaften wiesen auf die von Bamberger und Philip[1]) aus dem Pyren erhaltene 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure hin. Durch direkten Vergleich mit einem von Hrn. Prof. Bamberger gütigst überlassenen Präparat wurde die Identität der beiden Säuren durch eine Anzahl Reaktionen, besonders durch die charakteristische Imidreaktion, sichergestellt.

Dieselbe Säure wurde auch erhalten durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Acenaphthalsäure mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation der Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure durch Kochen mit Salpetersäure in Eisessiglösung lieferte Acenaphthalsäureanhydrid und eine unreine Säure, durch deren Nachoxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Naphthalintetracarbonsäure erhalten wurde.

Kondensation mit Anthracen.

Die Kondensation mit Anthracen war wegen dessen Unlöslichkeit in den bei der Aluminiumchloridsynthese brauchbaren Lösungsmitteln nicht gut in der üblichen Weise unter Anwendung von molekularen Mengen Dimethylmalonylchlorid und Anthracen ausführbar; deshalb wurde eine Suspension von Anthracen in überschüssigem Säurechlorid zur Reaktion gebracht.

In 40 g Dimethylmalonylchlorid wurden während einiger Stunden 15 g reines Anthracen und 20 g Aluminiumchlorid portionsweise unter Umschütteln und Erwärmen eingetragen. Erst in der Wärme trat eine langsame Reaktion unter Rotfärbung des Kolbeninhalts ein.

[1]) Diese Annalen 240, 182 (1887).

Digitized by Google

Der Brei wurde in dem Maße, wie er sich verdickte, durch ein wenig Schwefelkohlenstoff verdünnt. Am nächsten Tage wurde Wasser hinzugefügt, wobei sich ein zähes, dunkelrotes Öl absetzte, und durch Wasserdampf überschüssiges Säurechlorid und ein wenig Anthracen abgeblasen.

Das mit Wasserdampf nicht flüchtige Reaktionsprodukt, ein spröder, schwarzer Kuchen (25 g), wurde mit Eisessig gekocht. Dabei blieb ein schwarzes Harz ungelöst, von welchem abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schieden sich im Laufe eines Monats 18,3 g einer amorphen, schmutzigbraunen Substanz ab, aus welcher durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol unter Abfiltrieren von einem schwerer löslichen, braunen Staub ein *Anthracendimethylindandion* erhalten wurde. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in braunroten, kurzen, dicken Nadeln oder in derben, quadratischen Platten mit treppenförmigem Einschnitt, schmilzt bei 148,5—149,5°, ist unlöslich in Wasser, zerfließt in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und ist in Benzol, Äther und Alkohol in der Kälte schwer, leicht in der Wärme mit roter Farbe löslich.

I. 0,1922 g gaben 0,5860 CO_2 und 0,0940 H_2O.
II. 0,1780 g „ 0,5428 CO_2 „ 0,0870 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	83,18	83,15	83,17
H	5,14	5,47	5,47

Oxydation des Anthracendimethylindandions.

1 g Indandion wurde in 15 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 2 g Chromtrioxyd in 15 ccm Eisessig versetzt. Durch Wasser wurden darauf 1 g rötliche, krystallinische Flocken ausgefällt, welche sich beim Digerieren mit Ammoniak teilweise lösten.

Die in Ammoniak ungelöst gebliebenen, rötlichen Krystalle (0,7 g) wurden in Eisessig gelöst. Aus diesem

Digitized by Google

krystallisierten zuerst 0,4 g hellgelbe Säulchen, die sich bei 225° veränderten und bei 231—232° schmolzen, und darauf ein wenig von einem braunen Mehl, das bei 150 bis 165° schmolz.

Die Krystalle vom Schmelzp. 231—232° färben sich an der Luft oberflächlich rot und sind in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol schwer, in Alkohol, Äther und Eisessig etwas leichter löslich. Die Analyse läßt auf Anthrachinondimethylindandion schließen, welches aber anscheinend noch nicht ganz rein war.

0,1922 g gaben 0,5213 CO_2 und 0,0810 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_4$	Gef.
C	74,97	73,97
H	3,98	4,71

Aufspaltung von Anthracendimethylindandion zu Anthracen-o-dimethylacetylcarbonsäure.

1 g Indandion wurde durch Kochen mit konz. Kalilauge (1:1) leicht in ein festes Kaliumsalz verwandelt. Dieses wurde in Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure 1 g einer braunen Substanz ausgefällt. Aus der alkoholischen Lösung derselben fielen zuerst schwarze, flockige Verunreinigungen aus, welche abfiltriert wurden, darauf krystallisierten derbe, dunkelbraune Säulchen, welche, nochmals aus Alkohol, in welchem sie leicht löslich waren, umkrystallisiert, sich bei 199° veränderten und bei 203—205° schmolzen. Aus 0,5 g roher Säure wurden 0,3 g reine Säure erhalten.

0,1819 g gaben 0,5197 CO_2 und 0,0961 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3$	Gef.
C	78,03	77,92
H	5,54	5,91

Überführung der Anthracen-o-dimethylacetylcarbonsäure in das Lacton der Anthracen-o-dimethylacetyl(enol)carbonsäure.

0,5 g rohe Säure gaben beim Zusammenschmelzen im Reagensglas eine pechartige, schwarze Schmelze. Aus der alkoholischen Lösung des in verdünntem Alkali un-

Digitized by Google

löslichen Körpers schieden sich zuerst schwarze Flocken ab, von welchen abfiltriert wurde, und darauf 0,2 g derbe, warzige, dunkelbraune Krystalle. Schmelzp. 141 bis 142,5°, nach einer Veränderung von 136° an.

0,1912 g gaben 0,5818 CO_2 und 0,0941 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$	Gef.
C	83,18	82,99
H	5,14	5,51

Kondensation mit Phenanthren.

In eine Lösung von 35,6 g Phenanthren und 33,8 g Dimethylmalonylchlorid (0,2 Mol) in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden im Laufe von 4 Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbade 50 g Aluminiumchlorid eingetragen. Am folgenden Tage wurde der gebildete dunkelgrüne Kuchen mit Wasser zersetzt und durch Wasserdampf Schwefelkohlenstoff, nicht umgesetztes Säurechlorid und etwas Phenanthren abgeblasen.

Der Rückstand war ein harter brauner Kuchen. Zur ersten Reinigung wurde derselbe im Vakuum destilliert. Da das Destillat aber über Nacht nicht erstarrte, wurde dasselbe einer zweiten Destillation im Vakuum unterworfen. Als hierbei auf das zuerst übergehende und in der Vorlage augenblicklich als hellgelbe krystallinische Substanz erstarrende Phenanthren gegen 230° (14 mm) ein gelbrotes Öl folgte, welches nicht sofort erstarrte, wurde die Destillation unterbrochen und nach dem Entleeren der Vorlage des Anschützkölbchens weiter destilliert. Von 230° (12 mm) an destillierte ein gelbrotes Öl, bis sich bei 285° (20 mm) Zersetzungsdämpfe zu entwickeln begannen und die Destillation abgebrochen wurde. Die Hauptmenge ging bei etwa 255° (12 mm) über.

Durch diese Destillation wurden 7,4 g unreines Phenanthren von der das Kondensationsprodukt enthaltenden Hauptfraktion (17 g) getrennt.

Letztere wurde nach dem Erkalten auf Anreiben mit wenig Alkohol und gelindes Erwärmen teilweise

Digitized by Google

krystallinisch, so daß hierauf der Krystallbrei durch Waschen mit kaltem Alkohol von Öl befreit werden konnte.

Die abfiltrierten blaßgelben Krystalle (6 g) wurden aus Alkohol, in welchem sie sich auch beim Kochen schwer lösten, umkrystallisiert. Beim Abkühlen fielen 5 g *Phenanthrendimethylindandion* in blaßgelben, verfilzten Nädelchen voluminös aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 207—208° nach einer schwachen Veränderung von 204° an zeigten. Das Indandion ist in der Kälte in Chloroform spielend leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in der Wärme in Eisessig und Benzol leicht, in Alkohol und Methylalkohol schwer und in Wasser unlöslich.

I. 0,1938 g gaben 0,5881 CO_2 und 0,0931 H_2O.
II. 0,1749 g „ 0,5326 CO_2 „ 0,0873 H_2O.
III. 0,2142 g „ 0,6515 CO_2 „ 0,1052 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$	Gef. I	II	III
C	83,18	82,76	83,05	82,95
H	5,14	5,37	5,58	5,49

Oxydation des Phenanthrendimethylindandions zu Phenanthrenchinondimethylindandion.

Lösungen von 1,1 g Indandion und 2 g Chromtrioxyd in je 15 ccm Eisessig wurden gemischt und zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte zum Teil schon aus der Eisessiglösung, zum Teil schied es sich erst auf Zusatz von Wasser ab (zusammen 0,9 g). Durch getrenntes Umkrystallisieren beider Fraktionen aus Alkohol, dem ein wenig Chloroform zugesetzt wurde, wurden 0,5 g glänzende, orangefarbene Nädelchen, Schmelzp. 246 bis 247°, gewonnen, welche in Alkohol auch in der Wärme schwer, in Chloroform leicht löslich waren.

0,1794 g gaben 0,4912 CO_2 und 0,0685 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_4$	Gef.
C	74,97	74,67
H	3,98	4,27

Digitized by Google

Aufspaltung des Phenanthrendimethylindandions.

1 g Indandion wurde durch Kochen mit konz. Kalilauge (1:1) aufgespalten. Die erhaltene Spaltsäure, offenbar kein einheitliches Produkt, konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Zur Herstellung des Lactons wurde das Material im Reagensglas über den Schmelzpunkt erhitzt. Beim Digerieren der erstarrten Schmelze mit 10 prozentiger, kalter Natronlauge blieben 0,6 g eines gelben Krystallpulvers ungelöst, welches in Chloroform und Eisessig leicht und in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin schwer löslich war. Die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Krystallisationen waren nicht einheitlich (Schmelzp. 175—190°), der Umstand aber, daß die Analyse dieses Materials auf die Formel des Lactons einer Phenanthrendimethylacetyl(enol)carbonsäure stimmt, macht es wahrscheinlich, daß bei der Spaltung des Indandions zwei isomere Säuren und aus diesen wieder zwei isomere Lactone $C_{19}H_{14}O_2$ entstanden sind.

0,1673 g gaben 0,5075 CO_2 und 0,0816 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$	Gef.
C	83,18	82,73
H	5,14	5,46

II. Über die Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Kohlenwasserstoffe und Thiophen.

(Unter Mitarbeit von *Max Rothschild.*)[1])

Das zu den Versuchen verwendete Dipropylmalonylchlorid verdanken wir der Firma E. Merck in Darmstadt. Es siedete den Angaben von Fischer und Dilthey[2]) entsprechend bei 221—223°.

Charakteristische Derivate der Dipropylmalonsäure.

Dianilid. Bildung durch Vermischen des Chlorids mit Anilin in alkoholischer Verdünnung. Der mit Wasser

[1]) Vgl. Max Rothschild, Über Synthesen ringförmiger Verbindungen mittelst Dipropylmalonylchlorid und Succinylchlorid. Diss. der Techn. Hochschule, München 1909.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 855 (1902).

Digitized by Google

gewaschene Krystallbrei krystallisiert aus Methylalkohol in weißen, langgestreckten Säulen vom Schmelzp. 168 bis 168,5°.

0,2450 g gaben 16,9 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

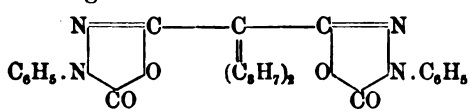
	Ber. für $C_{21}H_{26}O_2N_2$	Gef.
N	8,30	7,99

Bis-Phenylhydrazid. 6 g Dipropylmalonylchlorid, gelöst in 25 ccm Benzol, mit 3 g Phenylhydrazin in 25 ccm Benzol portionsweise unter Kühlung versetzt, gaben einen gelblichweißen Krystallbrei, der nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert wurde, aus welchem sich zu Drusen vereinigte Spieße abschieden, die bei 216—217° schmolzen.

0,1016 g gaben 13,6 ccm Stickgas bei 21° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{28}O_2N_4$	Gef.
N	15,25	15,08

Biazolon. 2 g Dipropylmalonylphenyl-bis-hydrazid wurden mit einer Lösung von Phosgen in Toluol im Einschlußrohr 2 – 3 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer dunkelbraunen, öligen Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten des Toluols krystallinisch erstarrte. Aus Eisessig krystallisieren zu Sternen vereinigte Spieße vom Schmelzp. 157—158,5°. Die Analyse weist auf ein Biazolon der folgenden Formel



hin.[1])

0,1011 g gaben 12,14 ccm Stickgas bei 22° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{24}O_4N_4$	Gef.
N	13,37	13,50

Kondensation mit Benzol.

60 g Dipropylmalonylchlorid und 20,8 g Benzol (molekulare Mengen) in 75 ccm Schwefelkohlenstoff wurden

[1]) Vgl. Freund und Goldsmith, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1240, 2456 (1888). Freund und Kuh, ebenda 23, 2821 (1890).

Digitized by Google

auf 60 g Aluminiumchlorid gegossen. Nach 15 stündigem Stehen wurde der zu einer festen Masse erstarrte Kolbeninhalt mit Eiswasser zersetzt und ein Dampfstrom durchgeschickt, wobei zunächst Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretenes Dipropylmalonylchlorid, sodann (an der Trübung des Destillats erkennbar) ein ziemlich schwerflüchtiges Öl (A) überging. Erst nach 10 stündiger Destillation schien dieses vollständig übergetrieben zu sein. Im Kolben verblieb ein schwerer, öliger Rückstand (B).

Das Produkt A wurde ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und das nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl bei 14 mm Druck fraktioniert. Die Hauptfraktion, die zwischen 168—172° überging und halogenfrei war, besaß die Dichte 1,0390 und wurde analysiert. Die Analyse weist darauf hin, daß das *Benzdipropylindandion* vorliegt.

I. 0,1088 g gaben 0,3124 CO_2 und 0,0802 H_2O.
II. 0,1463 g „ 0,4174 CO_2 „ 0,1071 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	78,21	78,30	77,78
H	7,87	8,18	8,13

1 g des Öles wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 7 Stunden auf 130—140° im Bombenrohr erhitzt. Der Rohrinhalt schied beim Stehen einen weißen Körper aus, der mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und durch Sublimation gereinigt bei 128° schmolz und als Phthalsäureanhydrid erkannt wurde.

Beim Verkochen des Dipropylindandions mit starker Kalilauge konnte nur Benzoesäure isoliert werden. Mehrfache Versuche, das Diketon zu oximieren, blieben ohne Erfolg.

Der bei der Dampfdestillation im Kolben verbliebene Rückstand B wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Aus dem öligen Destillat schied sich nach

Digitized by Google

längerem Stehen ein kleines Quantum von Nadeln aus, die, mit Methylalkohol gewaschen, bei 106—107° schmolzen. Die Zusammensetzung des Körpers weist auf Dipropyl-dibenzoylmethan hin.

0,0883 g gaben 0,2638 CO_2 und 0,0639 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O_2$	Gef.
C	81,75	81,47
H	7,85	8,04

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton, Ligroin, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser.

Kondensation mit Cymol.

20 g Cymol und 32,5 g Dipropylmalonylchlorid, gelöst in 75 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden durch 32,5 g Aluminiumchlorid in der schon mehrfach beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Eiswasser zersetzt, Dampf durchgeblasen und das nicht flüchtige, ölige Reaktionsprodukt in Äther geschüttelt, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther wieder abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand wurde bei 11 mm Druck fraktioniert destilliert. Es wurden folgende vier Fraktionen, klare, hellgelbe, aromatisch riechende Öle, aufgefangen:

I.	178—182°	III.	188—193°
II.	182—188° (Hauptmenge)	IV.	193—198°

Fraktion II besaß die Zusammensetzung des Cymoldipropylindandions.

I. 0,2166 g gaben 0,6322 CO_2 und 0,1810 H_2O.
II. 0,1822 g „ 0,5344 CO_2 „ 0,1536 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{26}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	79,66	79,58	79,97
H	9,15	9,28	9,37

Nach etwa 8 Tagen begannen Fraktion III und IV krystallinische Beschaffenheit anzunehmen. Beim An-

Digitized by Google

impfen erstarrten alsbald alle Fraktionen krystallinisch.[1]) Es wurde mit Methylalkohol kalt verrieben, der Krystallbrei abgesaugt, auf Ton gepreßt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Substanz, langgestreckte Nadeln, erschien auf Ton gebracht weiß mit einem Stich ins Grünliche und schmolz bei 94,5° (3,5 g).

Die Substanz wurde vakuumtrocken nochmals analysiert.

0,2078 g gaben 0,6061 CO_2 und 0,1670 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{26}O_3$	Gef.
C	79,66	79,54
H	9,15	8,93

Der Körper ist schon in der Kälte leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Kondensation mit Diphenyl.

17,1 g Diphenyl und 25 g Dipropylmalonylchlorid, gelöst in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden in der üblichen Weise mit 25 g Aluminiumchlorid kondensiert. Nach etwa 20 Stunden wurde mit Eiswasser zersetzt und 4 Stunden Wasserdampf durchgeblasen. Das nicht flüchtige Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende harzige Produkt in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bei 11 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge, ein gelblich gefärbtes Öl, bei 235—245° überging. Bei 255° war die Destillation beendet. Das Destillat (4,5 g), das nach 2 Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt war, wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol in weißen, langgestreckten Nadeln erhalten, die bei 218° sinterten, um bei 221,5° zu schmelzen. Die Analysen weisen auf Phenylbenzdipropylindandion hin.

[1]) Durch Animpfen mit dieser Substanz ist auch das *ölige* Cymoldiäthylindandion krystallinisch erhalten worden [vgl. Freund und Fleischer, diese Annalen **373**, 314 (1910)].

Digitized by Google

I. 0,0797 g gaben 0,2420 CO_2 und 0,0494 H_2O.
II. 0,1202 g „ 0,3644 CO_2 „ 0,0765 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	82,30	82,79	82,68
H	7,24	6,89	7,07

Kondensation mit Acenaphthen.

21,8 g Acenaphthen und 31,4 g Dipropylmalonylchlorid (molekulare Mengen), gelöst in 70 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden mit Hilfe von 32 g Aluminiumchlorid kondensiert. Die Aufarbeitung dieses Versuches war der des Diphenyl-Ansatzes vollkommen analog. Bei der Destillation im Anschützkölbchen ging die Hauptmenge bei 250—255° (10 mm) über. Bei 265° war die Destillation beendet. Das Destillat (19,5 g), das schon in der Vorlage krystallinisch erstarrt war, wurde in einer Mischung von Methyl- und Äthylalkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich zunächst gelbe Nadeln aus, die durch rechtzeitiges Absaugen nahezu vollständig von einer zweiten, sich später abscheidenden, aus gelben Blättchen bestehenden Krystallisation getrennt werden konnten. Jede der beiden Fraktionen wurde nochmals aus Methyl- unter Zusatz von etwas Äthylalkohol umkrystallisiert. Der zuerst ausgeschiedene Körper wurde bei 153° weich und schmolz bei 154—154,5°; der zweite schmolz bei 126°.

Aus den Analysen geht hervor, daß zwei isomere Acenaphthdipropylindandione vorliegen.

A. *Substanz vom Schmelzp. 154—154,5°.*
I. 0,2610 g gaben 0,7836 CO_2 und 0,1744 H_2O.
II. 0,2482 g „ 0,7455 CO_2 „ 0,1629 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	82,30	81,89	81,91
H	7,24	7,42	7,29

B. *Substanz vom Schmelzp. 126°.*
I. 0,2330 g gaben 0,7048 CO_2 und 0,1592 H_2O.
II. 0,1924 g „ 0,5792 CO_2 „ 0,1288 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{21}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	82,30	82,49	82,12
H	7,24	7,59	7,44

Der Körper vom Schmelzp. 154,5° ist leicht löslich in einer Mischung von Benzol und Ligroin, ferner löslich in Äther, Aceton, Chloroform. Eisessig, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt auch der Körper vom Schmelzp. 126°.

Spaltung des Acenaphthdipropylindandions, Schmelzp. 154,5° (Acenaphthendipropylacetylcarbonsäure).

Beim Kochen des Indandions mit konz. wäßrigem Alkali bildete sich die um 1 Mol. Wasser reichere Säure. Dieselbe wird mit besserer Ausbeute gewonnen, wenn 1 g der Substanz mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und 3 g Natrium eingetragen wird. Der Alkohol wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen, und die filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei ein gelber, flockiger Niederschlag (0,6 g) entstand. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen Blättchen erhalten, welche, nachdem bei 164° ein Erweichen eingetreten war, bei 166—167° schmolzen.

0,1220 g gaben 0,3461 CO_2 und 0,0855 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O_3$	Gef.
C	77,73	77,36
H	7,46	7,79

Wiederholt angestellte Versuche, eine Spaltung des isomeren Körpers, Schmelzp. 126°, herbeizuführen, führten zu keinem günstigen Resultate.

Kondensation mit Thiophen.

19 g Thiophen und 50 g Dipropylmalonylchlorid, gelöst in 90 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden durch 50 g Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht. Nach 20 Stunden wurde zersetzt und in der bekannten Weise

Digitized by Google

weiter verfahren. Bei der Destillation des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Reaktionsproduktes im Anschützkölbchen ging bei etwa 180° (15 mm) beginnend bis etwa 217° ein grünlichgelbes Öl (Fraktion I) über. Als das nunmehr folgende Destillat Neigung zum Erstarren zeigte, wurde das Öl aus der Vorlage entfernt und sodann weiter destilliert, wobei ein zwischen 217—227° (15 mm) siedendes Öl (Fraktion II) erhalten wurde, das sehr bald erstarrte.

Zur Entfernung des anhaftenden Öles wurde diese Fraktion zunächst mit Methylalkohol verrieben, dann zweimal aus Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei feine, gelb gefärbte, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 192,5° erhalten wurden (2 g). Der Körper löst sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol, in Methylalkohol schwerer wie in Äthylalkohol. Die Analysen sprechen für das Vorliegen des Dipropyldithiophenoylmethans.

I. 0,2454 g gaben 0,5700 CO_2 und 0,1400 H_2O.
II. 0,2493 g „ 0,5788 CO_2 „ 0,1396 H_2O.
III. 0,2208 g „ 0,3174 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2S_2$	Gef. I	II	III
C	63,69	63,34	63,31	—
H	6,29	6,34	6,22	—
S	20,02	—	—	19,74

Die Fraktion I war noch halogenhaltig, es wurde deshalb nochmals Dampf durchgeblasen, ohne daß es gelang ein völlig halogenfreies Produkt zu erhalten, dann wurde mit Äther aufgenommen, der Ätherrückstand der Vakuumdestillation unterzogen und bei 16 mm zwei Fraktionen, die erste von 140—158°, die zweite von 158 bis 173°, aufgesammelt. Die letztere (Hauptfraktion), nochmals bei 25 mm Druck destilliert, ergab bei 158—163° die Hauptmenge. Diese enthielt nur noch Spuren von Halogen. Die Zusammensetzung dieser Fraktion weist auf das Dipropylthiophenoylmethan hin.

Digitized by Google

I. 0,1496 g gaben 0,3730 CO_2 und 0,1096 H_2O.
II. 0,2031 g „ 0,5063 CO_2 „ 0,1512 H_2O.
III. 0,1201 g „ 0,2995 CO_2 „ 0,0905 H_2O.
IV. 0,4354 g „ 0,4706 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{18}OS$	Gef. I	II	III	IV
C	68,52	67,98	68,00	68,01	—
H	8,63	8,14	8,27	8,37	—
S	15,25	—	—	—	14,84

Farbreaktionen.

Die früher[1]) bei den Diäthylindandionen sowie deren Derivaten aufgefundene Erscheinung, daß sich Spuren dieser Substanzen in konz. Schwefelsäure unter Bildung intensiver Farbtöne, die meist von schöner Fluorescenz begleitet sind, auflösen, findet sich bei den Dimethyl- und Dipropylindandionen sowie deren Derivaten wieder. Auch hier wird durch das Lösen in konz. Schwefelsäure keine tiefergehende Veränderung bewirkt, denn die Substanzen werden durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Überblick über die Farbreaktionen der hier beschriebenen Dimethyl- und Dipropylindandione sowie ihrer Derivate, der Spaltsäuren und Lactone.

Dimethylindandione.

Substanz	Schmelzpunkt	Körperfarbe	Färbung mit konz. H_2SO_4	Bemerkungen
Cymoldimethylindandion	Öl	gelb	bräunlichgelb	
2,3-Naphthdimethylindandion	137°	weiß	intensiv gelb	gelbgrüne Fluorescenz
1,2-Naphthdimethylindandion	121°	weiß	rötlichgelb	

[1]) Diese Annalen **373**, 333 (1910).

Digitized by Google

Fortsetzung.

Substanz	Schmelzpunkt	Körperfarbe	Färbung mit konz. H_2SO_4	Bemerkungen
1,8-Naphthdimethylindandion	101°	weiß	grünlichgelb	
5,6-Acenaphthdimethylindandion	129°	weiß	intensiv gelb	gelbgrüne Fluorescenz
Isoacenaphthdimethylindandion	177°	lichtgelb	rotgelb	
Anthracendimethylindandion	149°	braunrot	karminrot	
Phenanthrendimethylindandion	208°	lichtgelb	rotgelb	

Dimethylacetylcarbonsäuren.

Substanz	Schmelzpunkt	Körperfarbe	Färbung mit konz. H_2SO_4	Bemerkungen
Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure	165°	weiß	grüngelb	gelbgrüne Fluorescenz
Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure	154°	weiß	keine Färbung	
Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure	159°	weiß	grüngelb	gelbgrüne Fluorescenz
Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure	176°	weiß	intensiv grüngelb	prächtige gelbgrüne Fluorescenz
Anthracendimethylacetylcarbonsäure	205°	braun	blutrot	rotgelbe Fluorescenz

Digitized by Google

Lactone der Dimethylacetyl(enol)carbonsäuren.

Substanz	Schmelzpunkt	Körperfarbe	Farbung mit konz. H_2SO_4	Bemerkungen
Lacton der Naphthalin-2-dimethylacetyl(enol)-8-carbonsäure	175°	weiß	gelb	gelbgrüne Fluorescenz
Lacton der Naphthalin-1-dimethylacetyl(enol)-8-carbonsäure	118°	gelb	intensiv gelb	starke gelbgrüne Fluorescenz
Lacton der Acenaphthen-5-dimethylacetyl(enol)-6-carbonsäure	176°	orange	rötlichgelb	sehr starke gelbgrüne Fluorescenz
Lacton der Anthracendimethylacetyl(enol)-carbonsäure	142°	braun	karminrot	
Gemisch von Lactonen der Phenanthrendimethylacetyl(enol)-carbonsäuren	175 bis 190°	gelb	gelb	schwache gelbgrüne Fluorescenz

Die Fluorescenzerscheinungen sind bei den Dimethylacetylcarbonsäuren und Lactonen weit intensiver als bei den Indandionen.

Bemerkenswert ist es, daß von allen beschriebenen Dimethylacetylcarbonsäuren allein die Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure konz. Schwefelsäure nicht färbt. Es ist dieselbe, die sich nicht in ein Lacton überführen ließ.

Nachfolgend die Farbreaktionen der durch Kondensation mit Dipropylmalonylchlorid erhaltenen Substanzen:

Digitized by Google

Substanz	Schmelzpunkt	Körperfarbe	Färbung mit konz. H_2SO_4	Bemerkungen
Benzdipropylindandion	Öl	hellgelb	bräunlichgelb	
Cymoldipropylindandion	94,5°	weiß	gelbgrün	
Phenylbenzdipropylindandion	221,5°	weiß	hellgelb	
Acenaphthdipropylindandion	154°	gelb	gelb	gelbgrüne Fluorescenz
Acenaphthdipropylindandion	126°	gelb	orange	
Acenaphthendipropylacetylcarbonsäure	167°	gelbbraun	gelbgrün	starke gelbgrüne Fluorescenz

Über die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Camphen. Über Nitrocamphen und Oxydinitrocamphan;

von *P. Lipp.*

[Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen. Preisschrift der M. Honigmann-Stiftung.]

(Eingelaufen am 11. Juni 1913.)

Bei der Oxydation des Isocamphans mit Salpetersäure erhielt ich unlängst[1]) neben anderen Produkten auch die Verbindung $C_{10}H_{15}NO_2$ vom Schmelzp. 64°, nach

[1]) Diese Annalen 382, 296 (1911).

Digitized by Google

ihrem Entdecker Jagelki „Camphenilnitrit“ genannt.[1]) Wegen einer Umwandlung, auf die ich weiter unten noch zu sprechen komme, hielt sie Jagelki für den Salpetrigsäureester der Enolform des Camphenilanaldehyds, eine Anschauung, der bis jetzt nicht widersprochen wurde.[2]) Da ich bei der Spaltung des Körpers mit alkoholischem Kali salpetrige Säure nicht nachweisen konnte[3]), entschied ich mich für die Nitroformel, behielt mir aber den eingehenden experimentellen Beweis noch vor.[4]) Dieser ist mir unterdessen in einwandfreier Weise gelungen. Einige Unstimmigkeiten in den Angaben Jagelkis[5]) veranlaßten mich ferner, die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Camphen nochmals eingehend zu studieren. Dieses Studium führte denn auch zu einer neuen Auffassung der sich dabei abspielenden Vorgänge. Das Camphen mit seiner semicyclischen Doppelbindung verhält sich eben auch hierbei ganz anders wie die Terpene mit endocyclischer Doppelbindung. Diese liefern ja, wie besonders Wallach und seine Mitarbeiter gezeigt haben, durch einfache Anlagerung von Stickstofftrioxyd bimolekulare, in Petroläther in der Regel unlösliche Nitrosite.

Neue Versuche, ein solches Additionsprodukt vom Camphen zu gewinnen, schlugen fehl. Wenn überhaupt existenzfähig, ist es nur bei sehr niederer Temperatur beständig, genau so, wie das beim Bromieren von Camphen primär zu erwartende Dibromid (I). Der tertiär stehende Substituent tritt unter Regenerierung der semicyclischen Doppelbindung in dem einen Fall als Bromwasserstoff (II),

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1498 (1899).

[2]) Blaise und Blanc, Compt. rend. **129**, 886 (1899) und Bull. soc. chim. [3] **23**, 164 (1900). Bredt und May, Chem. Zeitung **1909**, 1265. May, Beziehungen des Camphens zur Apocamphersäure. Berlin (M. Krayn) 1910, Dissertation Aachen. Komppa, diese Annalen **366**, 72 (1909).

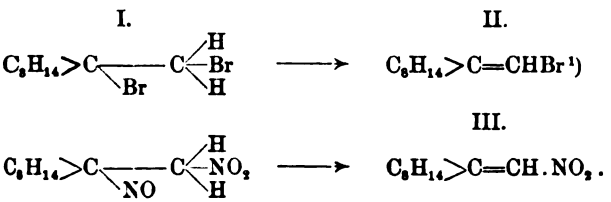
[3]) Diese Annalen **382**, 296 (1911).

[4]) Diese Annalen **382**, 274 (1911).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1498 (1899).

Digitized by Google

in dem anderen vermutlich als untersalpetrige Säure (III) sofort wieder aus:



Das Camphen stellt sich damit dem β-Pinen an die Seite, von dem Pesci und Bettelli auch kein Nitrosit, sondern nur das durch Abspaltung von untersalpetriger Säure daraus entstehende Nitropinen gewinnen konnten.[2])

Bei Anwendung der von Wallach ausgearbeiteten[3]) und von Jagelki auf das Camphen übertragenen Nitrosierungsmethode[4]) erhält man daher nur sekundäre Reaktionsprodukte. Unter diesen macht die Verbindung $C_{10}H_{15}NO_2$ den Hauptbestandteil aus (nach May[5]) bis zu 49 Proz. der Theorie). Schon die zwar schwache, aber deutlich gelbe Farbe ließ in ihr die Anwesenheit einer Nitrogruppe in Nachbarschaft der Doppelbindung vermuten. Alkoholisches Ammoniak spaltet sie in Camphenilon und Nitromethan. Der Stickstoff ist also im „Camphenilnitrit" direkt an Kohlenstoff gebunden. Zum Unterschied von dem durch M. O. Forster entdeckten Nitrocamphen[6]), dem weder eine tricyclische Struktur[7]), noch die Formel

---

[1]) Für die hier gegebene, durch Eltekows Untersuchung (vgl. Godlewski, Chem.-Zeitung 1905, II, 788) schon sehr wahrscheinlich gewordene Formel des Bromcamphens hoffe ich bald weiteres Beweismaterial beibringen zu können.

[2]) Gazz. chim. 16, 337 (1886) und Ann. chim. pharm. [4] 4, 145. Wallach, diese Annalen 346, 243 (1906).

[3]) Literaturangaben vgl. Wallach, Terpene und Campher, Leipzig, 1909 S. 72.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1498 (1899).

[5]) a. a. O. S. 23.

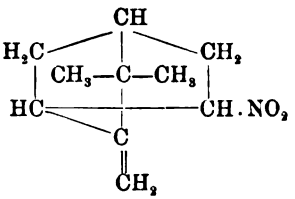
[6]) Journ. chem. Soc. 79, 644 (1901).

[7]) Journ. chem. Soc. 81, 267 (1902).

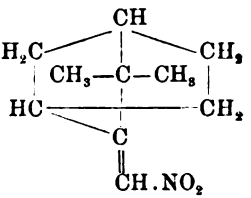
Digitized by Google

eines Nitrobornylens[1]), sondern die eines 6-Nitrocamphens (I) zukommen dürfte, ist es als ω-Nitrocamphen (II) zu formulieren, wenn man die Nomenklaturvorschläge Grignards[2]) und Bredts[3]) auf das Camphen überträgt.

I.



II.



Spaltet man das Nitrocamphen mit Ätzkali nach früheren Angaben, so wird das primär auftretende Nitromethan natürlich sofort weiter verändert.[4]) Bei Innehaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse krystallisiert aus der Lösung eine nicht unbeträchtliche Menge nitroessigsauren Kalis, aus dem sich auch die freie Nitroessigsäure nach Steinkopfs Angaben[5]) gewinnen ließ.

Durch den hydrolytischen Zerfall in die entsprechende Carbonylverbindung und Nitroparaffin reiht sich das Nitrocamphen anderen Nitromethylenen, z. B. dem Nitroisobutylen[6]) und dem Phenylnitropropylen[7]) an.

Saure und alkalische Reduktionsmittel führen Nitro-

---

[1]) Vgl. O. Aschan, Alicyclische Verbindungen, Braunschweig 1905, S. 952. — Forsters Nitrocamphen liefert bei der Reduktion ein beständiges Amin, was mit der Formel eines Nitrobornylens nicht vereinbar ist. Das diesem entsprechende Vinylamin ist nicht existenzfähig (Bredt u. Hilbing, Chem.-Zeitung **1911**, 765).

[2]) Bull. soc. chim. [4] **11**, 124 (1912).

[3]) Diese Annalen **395**, 35 (1912).

[4]) V. Meyer, diese Annalen **171**, 35 (1874) und **175**, 98 (1874). Dunstan u. Goulding, Journ. chem. Soc. **77**, 1262 (1900). Unter den Abbauprodukten treten Ammoniak und Kohlendioxyd auf, wie es auch bei obiger Reaktion der Fall ist.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. **81**, 97, 214 (1910).

[6]) Haitinger, diese Annalen **193**, 374 (1878).

[7]) Priebs, diese Annalen **225**, 359 (1884).

Digitized by Google

camphen in Camphenylanaldehyd und Ammoniak über.[1]) Es verhält sich also darin wiederum analog den schon erwähnten Nitroolefinen.[2]) Bouveault und Wahl haben nun gezeigt[3]), daß sich diese unter Erhaltung des Stickstoffs zu Aldoximen reduzieren lassen, wenn man in neutraler Lösung arbeitet. Unter Verwendung von Aluminiumamalgam gelang es mir, das Nitrocamphen, wenn auch mit nur mäßiger Ausbeute, in das Camphenilanaldoxim überzuführen:

$$C_8H_{14}{>}C{=}CH{-}NO_2 \longrightarrow C_8H_{14}{>}C{=}CH{-}NH.OH$$
$$\longrightarrow C_8H_{14}{>}CH{-}CH{=}N.OH.$$

Bedeutend schwieriger gestaltete sich die experimentelle Aufklärung der Umwandlung von Nitrocamphen in Tricyclensäure, die durch konz. Schwefelsäure bewirkt wird.[4]) Als erstes Zwischenglied dieser interessanten Reaktion konnte ich einen cyclischen, neutralen Schwefelsäureester der Camphenylhydroxamsäure, $C_{10}H_{15}O_5NS$, vom Zersetzungspunkt 127° in guter Ausbeute isolieren. Beim Lösen in warmem Wasser geht er unter Verlust von Schwefelsäure in freie Camphenylhydroxamsäure $C_{10}H_{17}O_3N$ vom Zersetzungspunkt 163° über. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure zerfällt sie in Hydroxylaminsulfat und Camphenylsäure, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen Wasser abspaltet[5]) und in Tricyclensäure übergeht. Der Reaktionsverlauf steht also in Einklang mit der von Bamberger und Rüst gegebenen Theorie[6]) über den V. Meyerschen Umsatz primärer Nitrokörper in die Carbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl. Experimentelle Einzelheiten darüber, sowie über das vermutlich

---

[1]) Jagelki, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1498 (1899). Hauptsächlich aus diesem Grunde war es damals als Salpetrigsäureester formuliert worden.

[2]) Priebs, diese Annalen **225**, 338 (1884).

[3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 517 (1903).

[4]) Bredt und May, Chem.-Zeitung **1909**, 1265.

[5]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 124 (1897).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 48 (1902).

Digitized by Google

zur Klasse der Hydroximsäurehalogenide gehörende Einwirkungsprodukt von Bromwasserstoff auf Nitrocamphen[1]), dessen Bearbeitung mir Herr J. Bredt in dankenswerter Weise überlassen hat, gedenke ich später ausführlich zu berichten.

Die oben beschriebenen Reaktionen des Nitrocamphens lassen dieses unzweifelhaft als Nitroderivat eines Kohlenwasserstoffes mit semicyclischer Doppelbindung erscheinen, was die neueren Forschungen über Camphen nur bestätigt.[2])

Neben dem Nitrocamphen läßt sich als zweites Endprodukt der Nitrosierung noch ein stickstoffhaltiger Körper isolieren, dessen Fähigkeit, ein beständiges Kaliumsalz zu bilden und sich acylieren zu lassen, schon von Jagelki festgestellt worden ist.[3]) Das sorgfältig gereinigte Kaliumsalz hatte jedoch eine ganz andere Zusammensetzung, als früher angegeben wurde, ebenso die zugrunde liegende Pseudosäure. Diese stellt einen farblosen, gut krystallisierenden Körper $C_{10}H_{16}O_5N_2$ dar und nicht das von Jagelki beschriebene ölige Camphen-

[1]) May, Dissertation S. 65.

[2]) Vgl. besonders Buchner und Weigand, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 759 (1913). Nur um so rätselhafter erscheint aber nun die Oxydation von Camphen zu Camphensäure, deren Skelett durch Aschans Untersuchung ziemlich sicher festgelegt ist [diese Annalen **375**, 336 (1910)]. Der einzige Ausweg scheint die Annahme einer Ringerweiterung zu sein, die durchaus nicht, wie Aschan meint [ebenda **383**, 51 (1911)], so schwierig erfolgt. Es sei nur an den Übergang eines Fünf- in einen Sechsring erinnert, der bei der Pinakolinumlagerung des Dicyclopentanpinakons leicht und glatt stattfindet [Meiser, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2055 (1899); vgl. auch Meerwein und Unkel, diese Annalen **376**, 152 (1910) und Meerwein, ebenda **396**, 200 (1913); Bouveault, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1055 (1909)]. Um wenigstens zu konstatieren, ob der in Frage stehende Fünfring des Camphens zur Erweiterung neigt oder nicht, beabsichtige ich die Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphenilanamin zu studieren.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1502 (1899). Das ebenfalls von Jagelki beschriebene Camphennitronitrosit, das nur zu 2—4 Proz. entsteht (May), habe ich keiner erneuten Bearbeitung unterzogen.

Digitized by Google

nitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$. Die intensiv granatrote Farbe des Alkalisalzes, sowie der Umstand, daß schon durch Kohlendioxyd aus seiner wäßrigen Lösung der farblose Grundkörper gefällt wird, ließen, zusammen mit den analytischen Ergebnissen, das Vorliegen eines gem.-Dinitrokörpers vermuten. Bei der gemäßigten Reduktion in neutraler Lösung[1]) entstand in guter Ausbeute ein Oxim von der erwarteten Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2N$. Daneben ließ sich Hydroxylamin als Spaltungsprodukt nachweisen. Durch Hydrolyse des Oxims konnte die zugrunde liegende Carbonylverbindung als Aldehyd erkannt werden. Diese Tatsachen lassen es nicht mehr zweifelhaft erscheinen, daß dem Ausgangsmaterial die Formel eines primären gem.-Dinitrokörpers zukommt. Der Reduktionsvorgang läßt sich also durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$C_8H_{15}O{>}C{-}CH{<}\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{15}O{>}C{-}C{<}\begin{matrix}H\\NH.OH\\NH.OH\end{matrix}$$

$$\longrightarrow C_8H_{15}O{>}C{-}CH{=}N.OH.$$

Das fünfte Sauerstoffatom konnte als Hydroxylsauerstoff im Molekül gebunden sein. Diese Annahme ließ sich auch experimentell durch die Einführung eines Acylrestes bestätigen. Für die Stellung des Hydroxyls kam nur die sekundäre oder tertiäre in Betracht. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung lieferte nun unter vollständiger Elimination des Stickstoffs eine Ketonsäure, die Ketopinsäure (I)[2]) und entschied damit für die sekundäre Natur des Hydroxyls. Da unter den gemäßigten Reaktionsbedingungen eine Umlagerung kaum anzunehmen ist, muß nach diesem Ergebnis der Oxydinitrokörper als Camphanderivat angesprochen werden, und zwar wohl als 2-Oxy-ω,ω-dinitrocamphan (II):

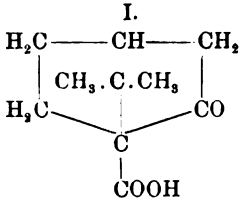
---

[1]) Vgl. G. Ponzio, Journ. f. prakt. Chem. **65**, 199 (1902).

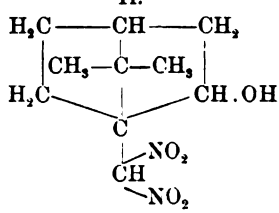
[2]) Zur Konstitution der Ketopinsäure vgl. G. Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1536 (1911).

Digitized by Google

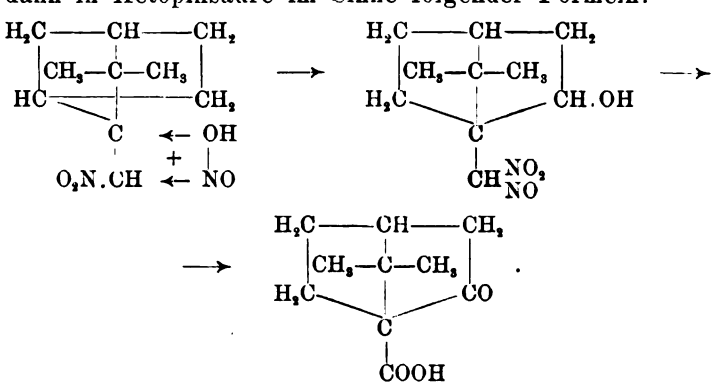
I.



II.



Sucht man sich nun von der Entstehung des Oxydinitrocamphans aus Camphen bei der Nitrosierung ein Bild zu machen, so wird man zu der Annahme geführt, daß seine Bildung über das Nitrocamphen als Zwischenprodukt erfolgt. Um diese Anschauung zu stützen, suchte ich salpetrige Säure bei Anwesenheit von Salpetersäure an fertiges Nitrocamphen anzulagern, indem ich Nitrocamphen in rauchender Salpetersäure auflöste und in der Kälte längere Zeit stehen ließ. In der Tat war dabei ein mit tiefroter Farbe an Alkali gehender Körper entstanden. Dieser ließ sich jedoch nicht fassen: als Hauptprodukt der Reaktion hatte sich Ketopinsäure gebildet. Der Vorgang dürfte wohl so zu erklären sein, daß sich primär HONO unter Bildung einer Nitrolsäure und Übergang des Camphen- in den Camphantypus an Nitrocamphen anlagert. Diese unterliegt sofort der weiteren Oxydation zunächst in den Dinitrokörper[1]) und dann in Ketopinsäure im Sinne folgender Formeln:



[1]) Vgl. dazu Behrend u. Tryller, diese Annalen 283, 243 (1894).

Digitized by Google

Ob freilich das Oxydinitrocamphan einem ähnlichen Vorgang bei der Nitrosierung von Camphen seine Entstehung verdankt, möge dahingestellt bleiben. Daß aber bei der Oxydation von Camphen mit Salpetersäure Ketopinsäure unter den Reaktionsprodukten auftritt, wie dies G. Komppa[1]) nachgewiesen hat, ist nunmehr ohne weiteres verständlich. Das Nitrocamphen ist die Vorstufe dazu; hier findet auch der Systemwechsel statt.

Experimentelles.

Versuch zur Darstellung eines Camphennitrosits.

Löst man Camphen in Petroläther (Siedep. 30—40°), kühlt auf — 16° und leitet Stickstofftrioxyd (aus Natriumnitrit entwickelt) kurze Zeit ein, so tritt dieses zwar in Reaktion, aber es scheidet sich weder ein krystallinischer Niederschlag ab, noch läßt sich aus der Lösung überhaupt ein einheitliches Additionsprodukt isolieren. Ganz anders wirkt das Gemisch von Stickoxyden, wie es aus Arsentrioxyd und Salpetersäure gewonnen wird. Schon nach kurzem Einleiten scheidet sich ein den Petroläther unterschichtendes, schwach olivgrünes Öl ab, das sich aber schon bei Zimmertemperatur unter lebhafter Gasentwicklung und Selbsterwärmung zersetzt. Diese Erscheinung ist die gleiche, wie bei der von Blaise und Blanc beschriebenen Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf festes Camphen.[2]) Auch dabei bildet sich zunächst ein dickes Öl, das dann spontan unter Erwärmung und stürmischer Gasentwicklung in Nitrocamphen übergeht. Danach erscheint es fraglich, ob es sich in den beiden letzten Fällen überhaupt um ein intermediär auftretendes Camphennitrosit und nicht vielmehr um ein Additionsprodukt von N_2O_4 an Camphen handelt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 863 (1911).
[2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 164 (1900).

Digitized by Google

l-Nitrocamphen aus l-Camphen.

Als Ausgangsmaterial diente ein aus französischem Terpentinöl bereitetes l-Camphen (Schmelzp. 44°; Siedepunkt 158,5—159°; $[\alpha]_D^{15} = -80{,}7°$). Die Nitrosierung wurde nach der von R. May nicht unwesentlich verbesserten[1]) Methode ausgeführt. Zur Aufarbeitung wurde die rein gelbe Ligroinlösung nach dem Abtreiben des Lösungsmittels einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen und der ölige Rückstand nach dem Wiederaufnehmen in Ligroin durch Kalilauge von sauren Bestandteilen befreit und nach dem Waschen, Trocknen und Einengen zur Krystallisation gestellt. Das l-Nitrocamphen schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bis zur Schmelzpunkts-Konstanz bei 84—85° (korr.), während für optisch inaktive Präparate 64°[2]) bzw. 66°[3]) angegeben ist. Sonst unterschied es sich in nichts von d,l-Nitrocamphen. Es ist selbst in fein verteiltem Zustande unlöslich in wäßrigem Alkali.

0,1957 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$	Gef.
N	7,73	7,74

Eine 20 prozentige benzolische Lösung ($d_4^{20} = 0{,}9164$) drehte im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -26° 50'$. Daraus $[\alpha]_D^{20} = -146{,}4°$.

Durch Spaltung nach Jagelkis Methode[4]) mittelst alkoholischer Kalilauge daraus gewonnenes aktives Camphenilon zeigte in seinen Konstanten keine Abweichung von den in der Literatur bekannten (Siedepunkt$_{16}$ 76—77°; Schmelzp. 37—38,5°; Schmelzpunkt des Semicarbazons 222—224° [korr.]). Es drehte in 10 pro-

[1]) Dissertation S. 20.

[2]) P. Lipp, diese Annalen **382**, 296 (1911).

[3]) Jagelki, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1502 (1899).

[4]) Jagelki, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1502 (1899). Bezüglich der von Blaise und Blanc [Compt. rend. **129**, 886 (1899) und Bull. soc. chim. **23**, 173 (1900)] angegebenen Methode zur Darstellung von Camphenilon sei bemerkt, daß sie etwas schlechtere Ausbeuten an einem noch dazu nicht stickstofffreien Keton liefert. Demgegenüber kommt die erzielte Zeitersparnis nicht in Betracht.

Digitized by Google

zentiger benzolischer Lösung ($d_4^{19} = 0{,}8577$) im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -5^\circ 15'$. Daraus $[\alpha]_D^{19} = -61{,}21^\circ$.

Nitroessigsäure aus Nitrocamphen.

Wendet man bei der eben erwähnten Spaltung auf 14,8 g Nitrocamphen, in etwa 50 ccm Alkohol gelöst, 37 g Ätzkali, in dem gleichen Gewicht Wasser gelöst, an und kocht 6 Stunden am Rückflußkühler, so krystallisiert beim Erkalten nitroessigsaures Kali in wenig gefärbten Nadeln aus (16—17 g aus 120 g Nitrocamphen). Es zeigt alle von Steinkopf angegebenen[1]) Eigenschaften (Reduktion ammoniakalischer Silberlösung[2]), Orangefärbung mit Eisenchlorid), liefert mit Sublimatlösung einen schwach gelbgefärbten, mit Bleiacetat einen weißen, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, der, trocken erhitzt, detoniert. Für die Analyse krystallisierte ich aus heißer, konz. Kalilauge um, aus der es beim Erkalten sehr leicht in Form fast farbloser Nadeln anschießt.

0,2599 g gaben 0,2491 K_2SO_4.

	Ber. für $C_2HO_4NK_2$	Gef.
K	43,15	43,04

Aus 25 g des umkrystallisierten Salzes wurden nach Steinkopfs Vorschrift die freie Nitroessigsäure bereitet (11,5 g), die nach Schmelzp. (92,5—94° langsam erhitzt, unter vorhergehendem Sintern)[3]), Mischprobe und Eigenschaften mit einem aus Nitromethan hergestellten Präparat identisch war.

0,1950 g gaben 0,1638 CO_2 und 0,0531 g H_2O.

0,2401 g „ 27,7 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_2H_2O_4N$	Gef.
C	22,85	22,91
H	2,89	3,05
N	13,33	13,09

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 81, 214 (1910).

[2]) Die reduzierende Eigenschaft der Spaltungslauge ist schon von May (a. a. O. S. 28) beobachtet, aber der Anwesenheit von Ameisensäure zugeschrieben worden.

[3]) Schmelzp. nach Steinkopf 87—89°.

Digitized by Google

Methylamin aus Nitrocamphen.

Um das bei der Behandlung des Nitrocamphens mit Alkali als zweites Spaltstück auftretende Nitromethan zu isolieren, wandte ich an Stelle des Alkalis alkoholisches Ammoniak an, das bekanntlich Nitromethan zum Unterschied von Alkalien und wäßrigem Ammoniak nicht oder nur schwer verändert.[1])

Je 2 g Nitrocamphen wurden mit 7 ccm alkoholischem Ammoniak (bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt) im Druckrohr auf 110—120° etwa 8 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt, eine homogene braune Lösung, wurde nach dem Ansäuern mit Wasserdampf abgeblasen, bis geringe Mengen unveränderten Nitrocamphens überzugehen begannen. Zum Destillate, welches neben Camphenilon das Nitromethan enthielt, setzte ich Eisessig und Eisenfeile im Überschuß und digerierte etwa eine Stunde bei 80°. Aus der alkalisierten Lösung wurde das Methylamin mit Wasserdampf abgetrieben, in Salzsäure aufgefangen und die salzsaure Lösung eingedampft, wobei sich das Camphenilon verflüchtigte. Der Rückstand, fast weißes Methylaminchlorhydrat, wog 1,3 g (aus 4 g Nitrocamphen. Theorie 1,5 g). Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildete es farblose, hygroskopische Blättchen. Aus wäßrig-alkoholischer Lösung fiel mit Platinchlorid das Platindoppelsalz in Form perlmutterglänzender, orangefarbiger Blättchen. Zersetzungsp. 240°.

0,2215 g (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,0918 Pt.
0,1550 g gaben 0,2835 AgCl (nach Wallach bestimmt).

Ber. für $(CH_3.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ (471,6)		Gef.
Pt	41,31	41,44
Cl	45,10	45,22

Camphenilanaldoxim aus Nitrocamphen.[2])

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, das Nitrocamphen unter Erhaltung seines Stickstoffs zu reduzieren,

[1]) Preibisch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 8, 312 (1874).

[2]) Vgl. die analoge Reduktion von ω-Nitrostyrol zum Phenylacetaldoxim Bouveault und Wahl, Bull. soc. chim. 29, 521 (1903).

Digitized by Google

gelangte ich schließlich zu folgender Arbeitsvorschrift. 1 Gew.-Teil des Nitrokörpers wird, in gewöhnlichem Äther gelöst, zu Aluminiumamalgam, das man aus 2 Gew.-Teilen Aluminium frisch bereitet hat, zugesetzt. Man bringt die Reaktion durch Zugabe von wenig Wasser in Gang und läßt sie ohne Kühlung ziemlich stürmisch verlaufen. Dabei entwickelt sich immer auch Ammoniak. Nach etwa halbstündiger Einwirkung filtriert man vom Oxydschlamm und unverbrauchten Amalgam ab. Zur Entfernung der Hauptmenge des nebenbei entstandenen Camphenilanaldehyds wird mit Bisulfitlösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Sulfat verjagt man den Äther und unterwirft den Rückstand einer Vakuumdestillation. Unter 14 mm Druck geht bei 139 bis 144° das Camphenilanaldoxim als sehr viskoses, kaum gefärbtes Öl über (1,4 g aus 10 g Nitrocamphen[1]). Zur weiteren Reinigung des Oxims löst man das Destillat in absolutem Äther und fällt mit trocknem Chlorwasserstoff das salzsaure Salz als vollkommen weißes Krystallpulver. Man wäscht gründlich mit absolutem Äther, trocknet im Vakuum und bringt es sofort zur Analyse. Es schmilzt bei 90—92° zu einer trüben Flüssigkeit.

0,2441 g gaben[2]) 0,1707 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{18}ONCl$	Gef.
Cl	17,41	17,29

Das salzsaure Salz verliert schon beim Stehen im Exsiccator Salzsäure (ein 2 Tage altes Präparat lieferte bei der Analyse 2 Proz. Cl zu wenig).

Zur Regenerierung des Oxims zersetzt man sein Hydrochlorid mit Sodalösung und nimmt in Äther auf. Das reine Oxim geht unter 12 mm Druck bei 134—135° restlos über. Es bildet ein farbloses Öl von glycerinartiger Konsistenz und schwachem, wenig charakteristischen Geruch. Es zeigte selbst nach langem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren. Seiner Oximnatur

[1]) Die Ausbeute dürfte sich noch verbessern lassen.

[2]) Mit reiner Sodalösung zersetzt und quantitativ ausgeäthert.

Digitized by Google

entsprechend löst es sich sowohl in wäßrigem Alkali, wie auch in nicht zu verdünnter Mineralsäure.

0,2215 g gaben 0,5816 CO_2 und 0,2066 H_2O.
0,1764 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 16° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}ON$	Gef.
C	71,78	71,61
H	10,27	10,44
N	8,38	8,13

Da das Oxim des Camphenilanaldehyds in der Literatur noch nicht beschrieben ist[1]), spaltete ich es zur Identifizierung des zugrundeliegenden Aldehyds in seine Komponenten. Es wurde in kalter 25 prozentiger Salzsäure gelöst und kurze Zeit bis fast zum Kochen erhitzt, wobei die anfangs klare Lösung sich momentan unter Abscheidung eines Öles trübte. Der Aldehyd ließ sich mit Wasserdampf als weiße, campherähnliche Masse abblasen. Der Destillationsrückstand reduzierte Fehlingsche Lösung schon in der Kälte unter Gasentwicklung, enthielt also Hydroxylamin. In der üblichen Weise isoliert und der Vakuumdestillation in Kohlendioxydatmosphäre unterworfen, ging die Hauptmenge des Aldehyds bei 94—98° unter 12 mm Druck über. Er reduzierte ammoniakalische Silberlösung. 1 g davon wurde in der schon früher angegebenen Art und Weise[2]) in das Semicarbazon verwandelt. Aus Essigester, in dem es ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert es in Form kleiner Täfelchen. Schmelzp. (langsam erhitzt) 193° (korr.) unter Gasentwicklung. Zur Analyse eine halbe Stunde bei 120° getrocknet.

0,1397 g gaben 24,8 ccm Stickgas bei 18° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{19}ON_3$	Gef.
N	20,09	19,92

Oxydinitrocamphankalium.

Um eine leidliche Ausbeute an diesem Kaliumsalz zu erreichen, ist es zweckmäßiger, die Nitrosierung des

[1]) Nur in der Dissertation Jagelkis (Universität Rostock 1897) findet sich eine kurze Notiz darüber (S. 60).

[2]) P. Lipp, diese Annalen **382**, 291 (1911).

Digitized by Google

Camphans nicht in dem von May angegebenen, geschlossenen Apparat vorzunehmen, sondern in einem offenen Gefäß. Seine Bildung wird nämlich durch die Anwesenheit nebenbei entstehender Salpetersäure begünstigt.[1]) Schüttelt man die Ligroinlösung mit konz., wäßriger Kalilauge durch, so gehen (s. S. 250) die sauren Bestandteile mit tief rotbrauner Farbe ans Alkali. Diese meist dickliche Lösung wird mit Äther gewaschen und an einen kühlen Ort gestellt. In der Regel krystallisiert schon nach 1 Stunde das granatrot gefärbte Kaliumsalz in prismatischen Krystallen aus. 100 g Camphen lieferten 12,4 g davon. Manchmal scheidet sich das Salz erst nach tagelangem Stehen in bronzeglänzenden Blättchen aus. Es läßt sich aus heißem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in Form schöner, tafeliger Krystalle gewinnen. Der Zersetzungspunkt liegt bei raschem Anheizen des Bades bei 207—209°. Das lufttrockne Salz verliert, kurze Zeit auf 110° im Vakuum erhitzt, nichts an Gewicht. Länger dieser Temperatur ausgesetzt, zersetzt es sich allmählich.

0,1861 g gaben 0,0572 K_2SO_4.[2])

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_3N_2K$[3])	Ber. für $C_{10}H_{15}O_5N_2K$ (282,27)	Gef.
K	15,62	13,85	13,80

Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung für sich tritt Farbvertiefung ein. Durch Zusatz von starker Natronlauge wird das schwerer lösliche Natriumsalz gefällt. Kocht man die verdünnte alkalische Lösung längere Zeit, so tritt allmählich Zersetzung ein unter Abspaltung von salpetriger Säure. Schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung fällt ein farbloser, krystallinischer Körper aus.

---

[1]) Die gleiche Beobachtung machte schon **May**, a. a. O. S. 19.

[2]) Das Abrauchen mit Schwefelsäure muß bis zum Verschwinden der Kohle bei *mäßiger* Hitze wiederholt werden, da sonst Verluste durch Entweichen von K_2S entstehen.

[3]) Von **Jagelki** [Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1502 (1899)] angegebene Formel.

Digitized by Google

2-Oxy-ω,ω-dinitrocamphan.

22 g des umkrystallisierten Kaliumsalzes wurden unter guter Kühlung in wäßriger Lösung mit Salzsäure zerlegt. Das ausgefallene Oxydinitrocamphan stellte nach dem Abnutschen und Trocknen ein krystallinisches, farbloses Pulver dar. Ausbeute 18,2 g. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, in heißem sehr schwer mit schwach gelber Farbe, in den üblichen organischen Lösungsmitteln spielend mit Ausnahme des Ligroins. Aus heißem Ligroin (Siedep. 70—100°) schießt es in schönen prismatischen Krystallen von lebhaftem Glanz an. Schmelzp. 158,5° (korr.). Im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

I. 0,2478 g gaben 0,4467 CO_2 und 0,1479 H_2O.
II. 0,1814 g „ 0,3280 CO_2 „ 0.1101 H_2O.
0,1598 g „ 16,55 ccm Stickgas bei 21° u. 748 mm Druck.

	Ber. für		Gef.		
	$C_{10}H_{16}O_3N_2$	$C_{10}H_{16}O_5N_2$	I	II	
C	56,56	49,15	49,16	49,31	—
H	7,62	6,62	6,68	6,79	—
N	13,20	11,47	—	—	11,61

Die dem Kaliumsalz entsprechende Aciform scheint in freiem Zustand nicht existenzfähig zu sein. Wenigstens konnte ich immer nur die eine bei 158,5° schmelzende Nitroform beobachten, welche die Eisenchloridreaktion nicht zeigt.

Acetoxydinitrocamphan.

1 g Oxydinitrocamphan wurde in etwa 10 ccm Acetylchlorid gelöst und unter Rückfluß 3 Stunden gekocht. Bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft, erstarrte der Rückstand vollständig zu einer weißen Krystallmasse. Aus mittelsiedendem Ligroin und dann aus Petroläther umkrystallisiert, bildete der Acetylkörper dick tafelige bis körnige Krystalle. Schmelzp. 74—75° (korr.); über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet.

0,1856 g gaben 0,3426 CO_2 und 0,1080 H_2O.
0,2118 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_6N_2$	Gef.
C	50,32	50,34
H	6,35	6,51
N	9,78	9,85

In kaltem Alkali löst sich das Acetylprodukt unter Orangefärbung. Dabei tritt aber schon Verseifung ein; denn beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt wieder Oxydinitrocamphan vom Schmelzp. 158—159° aus.

Dieser Acetylverbindung dürfte wohl das von Jagelki (a. a. O. S. 1502) beschriebene Benzoylderivat des „Camphennitrosits" entsprechen, das damals nicht rein vorlag und dessen Analyse infolgedessen zu falschen Schlußfolgerungen Veranlassung gab.

Ketopinsäure aus Oxydinitrocamphan.

Löst man Oxydinitrocamphankalium in Wasser, setzt etwas Pottaschelösung hinzu, erwärmt auf 50—60° und tropft unter energischem Rühren 4 prozentige wäßrige Kaliumpermanganatlösung zu, so läßt sich, wenn auf 1 g Kaliumsalz 2—2,4 g Permanganat zugegeben sind, ein Punkt erreichen, bei dem die Permanganatfarbe einige Zeit stehen bleibt. Die vom Manganschlamm getrennte Lösung enthält keine ätherlöslichen Bestandteile. Sie wird eingeengt, angesäuert — dabei läßt sich salpetrige Säure nachweisen — und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Trocknen und Abtreiben eine farblose, noch etwas schmierige Krystallmasse. Man preßt sie auf Ton ab und krystallisiert aus Ligroin und dann aus heißem Wasser um, in dem die Säure leicht löslich ist. Blättrige Krystalle, Schmelzp. 236—237,5°. Schmelzpunkt der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat[1]) von Ketopinsäure 237°. Armstrong, Gilles und Renwick geben 234° an.[2]) Ausbeute aus 1 g Kaliumsalz 0,5 g Rohprodukt und 0,3 g reine Säure.

[1]) Dieses verdanke ich der Liebenswürdigkeit d. H. J. Bredt.
[2]) Journ. chem. Soc. **69**, 1397 (1896).

Digitized by Google

0,1822 g gaben 0,4385 CO_2 und 0,1274 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,88	65,64
H	7,76	7,83

0,1070 g verbrauchten 5,75 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Ber. für ($C_9H_{13}O$)COOH: 5,87 ccm.

2-Oxy-ω-camphanaldoxim aus Oxydinitrocamphan.

Zweckmäßig wird die Reduktion immer nur mit kleinen Quantitäten ausgeführt. 0,5 g Oxydinitrocamphan löst man in etwa 10 ccm Äther, fügt die Lösung zu Aluminiumamalgam, das aus 3 g Aluminium frisch bereitet und mit etwa 20 ccm Äther überdeckt ist, und bringt die Reaktion durch Zutropfen von wenig Wasser in Gang. Diese soll nur etwa 20 Minuten dauern. Die vom Aluminiumoxyd getrennte Ätherlösung wird mit schwach angesäuertem Wasser durchgeschüttelt. In den wäßrigen Auszug gehen neben Ammoniak und Hydroxylamin (Reduktion von Fehlingscher Lösung in der Kälte) Spuren eines Amins. Der mit Sulfat getrocknete Äther hinterläßt nach dem Abtreiben eine in der Regel sehr leicht zu chlorammoniumähnlichen Krystallen erstarrende Masse. Ausbeute schwankend, meist 0,25 g (bestenfalls 0,4 g). Aus Ligroin läßt sich der Körper in Form kleiner Nadeln gewinnen, ebenso aus heißem Wasser, in dem er ziemlich leicht löslich ist. Schmelzp. 127—128,5°.

0,1519 g gaben 0,3635 CO_2 und 0,1291 H_2O.
0,1638 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$	Gef.
C	65,52	65,26
H	9,36	9,51
N	7,65	7,65

In verdünnter Kalilauge löst er sich leicht und wird daraus durch Kohlendioxyd wieder krystallinisch gefällt. Ebenso löst er sich in kalter Mineralsäure. Erwärmt man die klare Lösung in etwa 30 prozentiger Schwefelsäure kurze Zeit zum Sieden, so tritt sehr rasch Trübung, Bräunung und aldehydartiger Geruch auf. Mit Wasser-

Digitized by Google

dampf läßt sich aus der Reaktionslösung das Spaltungsprodukt abblasen.

Das Destillat reduziert ammoniakalische Silberlösung. Eine eingehendere Untersuchung dieses Aldehyds mußte wegen Substanzmangels unterbleiben.

Ketopinsäure aus Nitrocamphen.

2 g Nitrocamphen werden in einer Stöpselflasche[1]) mit 6 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1,514) übergossen. Der Nitrokörper löst sich sehr leicht unter Temperaturerniedrigung. Nach einiger Zeit tritt schwache Selbsterwärmung ein. Die Lösung bleibt 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wird dann auf Eis gegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt teilweise als ölige bis halbfeste Masse ab. Man nimmt in Äther auf, trennt von der Salpetersäure und schüttelt die Ätherlösung mit Natronlauge durch. Im Äther bleiben nur Spuren von Camphenilon, während die sauren Bestandteile mit tief roter Farbe ans Alkali gehen.

Die Rotfärbung scheint durch geringe Mengen nebenbei entstehenden Oxydinitrocamphans verursacht zu werden; denn beim Ansäuern unter Kühlung tritt Entfärbung ein und es fällt ein noch etwas klebriger, krystallinischer Niederschlag, der auf Ton gepreßt und zusammen mit der durch Ausäthern der sauren Lösung gewonnenen zweiten Portion aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 239—240° (korr.) darstellt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1—1,5 g, an reiner Säure 0,7 g. Löslichkeitsverhältnisse und Mischprobe (Schmelzp. 238°) mit reiner Ketopinsäure erwiesen sie als identisch mit dieser.

0,2085 g gaben 0,5020 CO_2 und 0,1456 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,88	65,66
H	7,76	7,81

0,1885 g verbrauchten 10,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Ber. für $(C_9H_{13}O)COOH$: 10,35 ccm.

[1]) mit Gummibandverschluß.

Digitized by Google

Versuche, an fertiges Nitrocamphen salpetrige Säure unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie sie bei der Nitrosierung des Camphens eingehalten werden, anzulagern, führten nicht zum Ziel.

p-Bromphenylhydrazon der Ketopinsäure.[1])

Um die Ketonnatur der obigen Säure noch sicher zu stellen, wurde sie in der üblichen Weise mit reinem p-Bromphenylhydrazin in Eisessiglösung kondensiert. 1 g Säure lieferte 1,6 g rohes Kondensationsprodukt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stellte es schwach strohgelbe Blättchen dar vom Schmelzpunkt 165—166° (korr.). May gibt 167° an.

0,2379 g gaben 16,35 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.
0,1903 g „ 0,1026 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_2N_2Br$	Gef.
N	7,97	7,75
Br	22,77	22,94

Einwirkung von Jodmethyl auf aromatische Telluridverbindungen;

von *Karl Lederer.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Brüssel.]

(Eingelaufen am 13. Juni 1913.)

Die rein aromatischen Sulfide verbinden sich bekanntlich nicht mit Jodmethyl, während bei den rein aromatischen Seleniden in dieser Hinsicht keine Angaben zu finden sind.

Ich habe einige Versuche gemacht, Jodmethyl mit Diphenylselenid in Reaktion zu bringen, jedoch vergebens.

[1]) May, a. a. O. S. 47.

Digitized by Google

Pope und Neville[1]) dagegen fanden, daß sich Phenylmethylselenid mit Bromessigsäure verbindet, und erhielten so das Phenylmethylselenetinbromid.

Die aromatischen Telluride unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden Sulfiden und Seleniden dadurch, daß sie sich leicht mit Jodmethyl vereinigen. Versetzt man Diphenyltellurid mit Jodmethyl, so bildet sich das Diphenylmethyltelluroniumjodid allmählich ohne merkbare Wärmeentwicklung. Das gleiche gilt von der Paratolylverbindung, jedoch verläuft die Reaktion hier noch langsamer. Das Diorthotolyltellurid vereinigt sich noch viel langsamer mit Jodmethyl, die Methylgruppe in Orthostellung wirkt zweifellos verlangsamend, jedoch auch hier ist die Ausbeute recht gut. Während bei der Phenyl- und Paratolylverbindung das Jodid sich mit einem Molekül Krystalljodmethyl ausscheidet, stellt bei der Orthotolylverbindung das primäre Produkt gleich das reine Jodid dar. Das Jod kann durch Kochen mit Silberbromid oder -chlorid gegen Brom oder Chlor ausgetauscht werden. Das Chlorid gibt mit Kaliumjodid und Kaliumbromid wiederum die Jodide, bzw. die Bromide. Auch das Nitrat ist leicht erhältlich. Charakteristisch sind die schwer löslichen Pikrate, Chloroplatinate, Chromate und Bichromate. Alle diese Salze sind relativ beständige Verbindungen, nur die Paratolylverbindung liefert meistens sehr unbeständige Salze. Die Chloride geben mit Quecksilberchlorid Doppelsalze, welche in allen Fällen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzen. Die Goldchloriddoppelsalze dieser Verbindungen konnten nicht umkrystallisiert werden, man erhielt dieselben nur in harziger oder öliger Form. Auch ein schwer lösliches basisches Zinkchloriddoppelsalz ist charakteristisch, während Kupferchlorid in Wasser leichter lösliche Doppelsalze liefert.

Die freien Basen, die aus den Jodiden durch Um-

[1]) Proc. chem. Soc. 18, 198 (1902).

Digitized by Google

setzung mit Silberoxyd erhalten wurden, sind mit Ausnahme der Orthotolylverbindung sirupartige Öle, welche äußerst hygroskopisch sind. Sie bläuen rotes Lackmuspapier und bräunen Curcumapapier, setzen Ammoniak aus den Salzen in Freiheit, Schwermetalle werden aus ihren Salzen in Form der Hydroxyde gefällt. Versetzt man die Basen mit Brom- oder Jodkalium, so entstehen die Bromide bzw. die Jodide der Tellurbasen in sehr reiner Form.

Diese Basen sind nicht imstande, sich mit Kohlensäure zu vereinigen, während das Trimethylsulfoniumhydroxyd begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht. Der stärkere negative Charakter der aromatischen Radikale kommt hier zur Geltung. Mit Jodäthyl vereinigt sich das Diphenyltellurid nur in sehr geringer Menge, die Additionsfähigkeit gegenüber Halogenalkylen ist also begrenzt.

Experimenteller Teil.

Die zur vorliegenden Untersuchung nötigen Telluridverbindungen wurden zum Teil nach der Methode von Krafft dargestellt. Als sehr gute Methode Telluridverbindungen darzustellen, erwies sich die Einwirkung von Tellurdihalogeniden auf Grignard-Lösungen, wobei als Nebenprodukte die Ditelluride auftreten. Ich werde meine Resultate demnächst mitteilen, nachdem ich die Oxydation und Reduktion der Ditelluride ausgeführt haben werde.

Diphenylmethyltelluroniumsalze,

$$(C_6H_5)_2Te\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ Anion\end{matrix}.$$

Jodid. Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgendes Verfahren am zweckmäßigsten:

5 g Diphenyltellurid werden in 10—15 ccm Jodmethyl gelöst und 48 Stunden stehen gelassen. Nach 10—15 Minuten beginnt die Krystallabscheidung in Form

Digitized by Google

glasglänzender Nadeln, nach 30—40 Minuten ist das ganze Gefäß mit einem Krystallbrei angefüllt, aber nach 4 Stunden ist die Reaktion noch nicht quantitativ verlaufen. Die ganze Krystallmasse wird nach 2 Tagen mit absolutem Äther versetzt, abgesaugt und dann noch 12 Stunden mit Äther überdeckt stehen gelassen. Die Ausbeute beträgt über 7,15 g und ist als quantitativ anzusehen. Die Vorversuche ergaben Ausbeuten, welche darauf schließen ließen, daß ein Molekül der Telluridverbindung sich mit 2 Mol. Jodmethyl ausscheidet (2,5 g Diphenyltellurid ergaben 4,5 g an primärem Produkt).

Zur Analyse wurde es auf Ton gestrichen und nach einigen Stunden das Jod nach Carius bestimmt.

0,1820 g gaben 0,1512 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{16}TeJ_2$	Gef.
J	44,91	44,89

Die Leichtigkeit, mit der das zweite Molekül Jodmethyl entfernt werden kann, läßt darauf schließen, daß es als Krystallmolekül gebunden ist. Im Vakuum verliert die primäre Substanz nur spurenweise an Gewicht. Durch halbstündiges Erhitzen auf 60° kann man aber das Krystall-Jodmethyl entfernen, bei längerem Erhitzen wird die Substanz immer gelber und schmieriger, es tritt deutlicher Geruch nach Diphenyltellurid auf. Also zerfällt das Produkt allmählich in seine beiden Komponenten.

Das zweite Molekül Jodmethyl wird am besten entfernt, wenn man die primäre Substanz, wie bereits erwähnt, längere Zeit mit Äther überdeckt stehen läßt. Der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt des Jodides liegt bei 123—124°, wenn man das Bad vorher auf 110° erhitzt, sonst 2—3° tiefer. Dasselbe ergibt sich für das primäre Produkt. Beim Schmelzen tritt lebhaftes Aufschäumen ein und die gelbe Schmelze erstarrt nicht wieder. In kaltem Wasser ist das Jodid sehr wenig löslich, in heißem Wasser löst es sich leichter und scheidet sich beim Erkalten in schönen, farblosen Nadeln

Digitized by Google

aus. Wird es am Wasserbade vorsichtig in Alkohol gelöst, so scheidet es sich nur in geringer Menge beim Erkalten in kleinen weißen Nadeln aus. Beim Versetzen mit absolutem Äther tritt keine Trübung ein, jedoch beim Zusatz von Wasser bildet sich eine milchige Trübung, die beim Schütteln mit Äther verschwindet. Im Äther ließ sich Diphenyltellurid nachweisen, also begünstigt Alkohol den Zerfall des Jodides. In Äther ist es nicht löslich, dagegen äußerst leicht in Chloroform bereits in der Kälte. Die vom zweiten Molekül Jodmethyl befreite Substanz gab folgende Analysenwerte:

I. 0,1412 g gaben 0,1914 CO_2 und 0,0468 H_2O.
0,2127 g „ 0,1184 AgJ.
II. 0,1311 g „ 0,1754 CO_2 und 0,0362 H_2O.
0,1532 g „ 0,0838 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}TeJ$	Gef. I	Gef. II
C	36,83	36,96	36,48
H	3,06	3,68	3,06
J	29,98	30,08	29,83

Wird das Jodid mit Dimethylanilin nur kurz aufgekocht, so entsteht das Phenyltrimethylammoniumjodid und Diphenyltellurid; kocht man dagegen einige Minuten lang, so ließen sich in der Lösung nicht die geringsten Mengen Jod nachweisen, demnach zerfällt das Phenyltrimethylammoniumjodid bei der Siedetemperatur des Dimethylanilins ebenfalls in seine beiden Komponenten.

Bromid. Dieses Salz entsteht, wenn man das Chlorid mit Kaliumbromid versetzt oder durch Kochen des Jodides mit Silberbromid in wäßriger Lösung. Es schmilzt bei 137—138°, krystallisiert aus Wasser in kleinen Säulen und ist in Wasser schwer löslich, namentlich in Gegenwart von Kaliumbromid. Alkohol bewirkt den Zerfall in die Komponenten. In Äther ist das Bromid unlöslich, spielend leicht löslich in Chloroform.

0,4046 g gaben 0,1980 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{13}TeBr$	Gef.
Br	21,22	20,83

Digitized by Google

Chlorid. Es entsteht aus dem Jodid durch Kochen mit Silberchlorid, und ist im Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Chloroform. Beim Erwärmen mit Alkohol wird es gespalten. Mit Kaliumjodid oder -bromid entstehen wieder das Jodid oder das Bromid. Es schmilzt bei 129—130° unter Zersetzung.

0,4686 g gaben 0,1764 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{13}TeCl$	Gef.
Cl	10,69	10,74

Nitrat. Dasselbe wird aus dem Jodid erhalten, indem man seine wäßrige Lösung mit einem sehr geringen Überschuß an Silbernitrat versetzt. Aus Wasser, worin es in der Wärme leicht löslich ist, scheidet es sich in Form rhombischer Tafeln aus, die meist verwachsen sind. Die Substanz schmilzt bei 168—169°. Alkohol, der das Nitrat in der Wärme leicht löst, wirkt kaum zersetzend ein.

0,1513 g gaben 0,2424 CO_2 und 0,0536 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{13}TeNO_3$	Gef.
C	43,51	43,69
H	3,62	3,93

Chloroplatinat. Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorides mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht ein heller gelbbrauner Niederschlag, der in heißem Wasser und Alkohol äußerst schwer löslich ist und sich aus ersterem in kleinen, mikroskopischen, länglichen Plättchen ausscheidet. Schmelzp. 157—158°, bei 156° Erweichen.

0,1476 g gaben 0,1280 AgCl.

	Ber. für $C_{26}H_{26}Te_2PtCl_6$	Gef.
Cl	21,27	21,40

Chromat. Wird als gelber Niederschlag erhalten, der in heißem Wasser löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nädelchen von heller, orangeroter Farbe krystallisiert. Bei 147—148° tritt Sintern ein, bei 151° Schmelzen.

0,1153 g gaben 0,1870 CO_2 und 0,0326 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{26}Te_2CrO_4$	Gef.
C	43,99	44,23
H	3,68	3,14

Digitized by Google

Bichromat. Wird als orangegelber Niederschlag beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromat erhalten. Es ist in heißem Wasser löslich und scheidet sich daraus in kleinen vierseitigen Blättchen von orangeroter Farbe aus. Von 153° ab beginnt die Zersetzung der Substanz, ein eigentlicher Schmelzpunkt wurde nicht festgestellt.

0,1536 g gaben 0,2172 CO_2 und 0,0484 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{26}Te_2Cr_2O_7$	Gef.
C	38,55	39,15
H	3,21	3,50

Pikrat. Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorides mit einer wäßrigen Lösung von Pikrinsäure erhält man einen gelben Niederschlag, der in heißem Wasser schwer löslich ist. Beim Erkalten zu konz Lösungen scheidet sich das Salz als erstarrendes Öl aus, aus verdünnteren in 2—3 cm langen Nadeln, die bei 93—94° schmelzen. Wie die Analyse ergibt, krystallisiert das Pikrat mit einem Molekül Wasser.

I. 0,1620 g gaben 0,2514 CO_2 und 0,0480 H_2O.
II. 0,1534 g „ 0,2360 CO_2 „ 0,0414 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{15}TeN_3O_7 + H_2O$	Gef. I	Gef. II
C	42,02	42,32	42,31
H	3,12	3,29	2,99

Doppelsalz mit Quecksilberchlorid. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Quecksilberchlorid, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich in heißem Wasser löst. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in schönen, weißen, seideglänzenden Nadeln aus, die bei 135—136° schmelzen. Das Chlor wurde nach der Kalkmethode bestimmt.

0,1434 g gaben 0,1012 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{12}TeCl_2Hg$	Gef.
C	17,69	17,43

Das Chlorid bildet auch mit *Goldchlorid* ein *Doppelsalz*, das in Wasser äußerst schwer löslich ist und sich beim Erkalten als ein dickes Öl ausscheidet, das trotz

Digitized by Google

aller Versuche diese Form beibehielt. Kupferchlorid gibt eine sehr geringe Fällung, das Kupferchloriddoppelsalz scheint leicht löslich zu sein. Mit *Zinkchlorid* erhält man ein schwer lösliches *Doppelsalz*, welches sich aus einer genügenden Menge Wasser in kleinen weißen Schuppen ausscheidet. Schmelzp. 149—150° unter vorhergehendem Sintern. Dieses Doppelsalz wurde nicht analysiert.

Diphenylmethyltelluroniumhydroxyd.

2 g fein gepulvertes Jodid und 0,4 g Silberoxyd werden mit 15 ccm Wasser während einer Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Umsetzung geht schon in der Kalte ungemein leicht vor sich. Das Filtrat wird im Vakuumexsiccator verdampft und hinterläßt das Hydroxyd als klaren Sirup, der im Vakuum zu einer blasigen Masse erstarrt und völlig frei von Jod ist. Die freie Base ist äußerst hygroskopisch, so daß von einer Analyse Abstand genommen wurde. Sie hat einen an Piperidin oder Pyrrolidin erinnernden Geruch, beim Erwärmen in wäßriger Lösung entsteht ziemlich rasch das Diphenyltellurid. Die Base reagiert in wäßriger Lösung stark alkalisch gegen Lackmus oder Curcuma und fällt aus Schwermetallsalzen wie Kupfersulfat, Eisenchlorid und Zinkchlorid die Hydroxyde. Wenn man die freie Base mit Brom- oder Jodkalium versetzt, so fällt das Bromid bzw. Jodid der Base in sehr reiner Form. Mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure entstehen wieder die entsprechenden Salze. Beim Kochen mit konz. Salmiaklösung entweicht Ammoniak (Geruch, alkalische Reaktion). Leitet man in die wäßrige Lösung Kohlensäure, so geht die alkalische Reaktion stark zurück und mit Mineralsäuren entweicht dann Kohlensäure. Beim Verdunsten einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung im Vakuum bleibt jedoch eine Masse zurück, die ganz das Aussehen der freien Base hat, sich zwar in Wasser nicht mehr glatt löst, aber beim Versetzen mit Mineralsäuren keine Kohlensäure entwickelt. Läßt man eine

Digitized by Google

konz. Lösung der Base 8 Tage an der Luft stehen, so ist gleichfalls keine Kohlensäure nachzuweisen.

Einwirkung von Jodäthyl auf Diphenyltellurid.

Versetzt man Diphenyltellurid mit Jodäthyl, so tritt trotz 14tägigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion ein. Kocht man mehrere Stunden am Rückflußkühler, so scheidet sich über Nacht zwar eine winzige Menge rhombischer Täfelchen aus, aber auch als noch 6—7 Stunden im Rohr auf 105° erhitzt wurde, war die Menge der Krystalle beim Erkalten nur unwesentlich größer und noch zu gering um isoliert zu werden. Auf Zusatz von Äther fiel eine milchige Substanz aus, die nicht erstarrte. Dieser Versuch zeigt deutlich, daß das Vermögen sich mit Halogenalkylen zu verbinden bei den aromatischen Telluridverbindungen gegenüber den entsprechenden Verbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs in der aliphatischen Reihe wesentlich abgeschwächt ist.

Di-para-tolylmethyltelluroniumsalze,

$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2Te\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ Anion\end{matrix}.$$

Jodid. 5 g Di-p-tolyltellurid werden in 10 ccm Jodmethyl gelöst und 5 Tage stehen gelassen. Nach 24 Stunden beginnt gewöhnlich an der Oberfläche eine Krystallabscheidung in Form einer sehr harten, manchmal gelblichen Kruste, es ist daher angezeigt die Reaktion in einem starkwandigen Gefäße vor sich gehen zu lassen. Nach 48 Stunden ist die Reaktion noch nicht beendet, impft man jedoch die Lösung nach 4stündigem Stehen mit einer geringen Menge des Jodids, so trübt sie sich sofort und scheidet sehr bald eine größere Menge des Jodids aus. Nach Verlauf von 5 Tagen wird die harte Kruste zerstoßen und das Ganze mit absolutem Äther versetzt. Aus dem Jodmethyl scheidet sich ein weißes Krystallmehl aus, woraus zu schließen ist, daß das ge-

Digitized by Google

bildete Jodid in Jodmethyl ziemlich stark löslich ist. Letzteres scheint frei von Krystalljodmethyl zu sein, während das aus Jodmethyl krystallisierende Jodid ein Krystallmolekül Jodmethyl enthält, das durch Überschichten mit absolutem Äther wie bei der Phenylverbindung entfernt wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmelzpunkt, rasch erhitzt, bei 85—86° unter teilweiser Zersetzung. Der Schmelzpunkt ist wesentlich abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Das Jodid ist in Chloroform spielend leicht löslich, in kaltem Wasser löst es sich kaum, in kochendem Wasser zersetzt es sich dagegen.

Das vom zweiten Molekül Jodmethyl befreite Produkt ergab bei der Analyse:

I. 0,1614 g gaben 0,1332 CO_2 und 0,0536 H_2O.
II. 0,1375 g „ 0,2010 CO_2 „ 0,0456 H_2O.
III. 0,1436 g „ 0,0769 AgJ.

	Ber. für $C_{15}H_{17}TeJ$	Gef. I	II	III
C	39,86	39,40	39,86	—
H	3,76	3,89	3,68	—
J	28,57	—	—	28,89

Das *primäre Produkt* wurde zur Analyse, ohne mit Äther gewaschen zu sein, auf einem Tonteller abgepreßt und einige Stunden an der Luft getrocknet.

0,1802 g gaben 0,1614 AgJ.

	Ber. für $C_{16}H_{20}TeJ_2$	Gef.
J	42,79	42,28

Die Salze der p-Tolylverbindung scheinen nicht sehr beständig zu sein, sie wurden meist harzig oder unrein erhalten. Das *Pikrat* krystallisiert gut und hat einen charakteristischen Schmelzpunkt. Von den Doppelsalzen ist das *Quecksilberchloriddoppelsalz* in reiner Form zu erhalten. Das *Chlorid* wurde aus dem Jodid durch Behandlung mit Silberchlorid erhalten. Beide Substanzen werden, mit Wasser aufgeschlemmt, einige Stunden unter oftmaligem Umschütteln sich selbst überlassen. Die Umsetzung geht leicht vor sich. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man das Gemisch auf 40—45° am

Digitized by Google

Wasserbade und engt das Filtrat im Vakuum ein. Das Chlorid scheidet sich ölig aus und erstarrt zu einem Harz, das nicht gereinigt werden konnte. Bei dieser Darstellung tritt, wie ich mich überzeugt habe, keine Spaltung ein. Versetzt man das Chlorid mit Kaliumbromid, so bildet sich das Bromid als eine wachsweiche Masse, die leicht erstarrt. Schmelzp. 73—74° unter vorhergehendem Sintern, doch ergaben Analysen, daß es nicht rein war. Das Bichromat wurde als eine braunrote Masse erhalten, die sich aus heißem Wasser in Form eines erstarrenden Öles ausscheidet, das bei 54—55° schmilzt, von ungefähr 48° ab tritt Sintern ein. Das Chromat wurde als orangegelbes Öl vom Schmelzp. 51 bis 52° erhalten.

Das Chloroplatinat ist ein gelbbraunes Pulver, das sich aus heißem Wasser amorph ausscheidet. Bei 104 bis 105° schmilzt es, von 80° ab tritt Sintern ein. Alle diese Salze wurden analysiert und gaben Resultate, aus denen man entnehmen kann, daß man es mit den zu erwartenden Körpern zu tun hat, daß sie aber unrein sind.

Das Chlorid gibt mit Zinkchlorid ein Doppelsalz, das nur in harziger Form erhalten wurde. Das Goldchloriddoppelsalz wurde in Form eines Harzes erhalten, das jedoch erstarrt und dann bei 35—36° schmilzt. Das Kupferchloriddoppelsalz scheint leicht löslich zu sein.

Pikrat. Beim Versetzen des Chlorids mit Pikrinsäure bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag, der in heißem Wasser löslich ist. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in Form langer, gelber Nadeln aus; es erweicht von 153° ab und schmilzt bei 157—158°.

0,1468 g gaben 0,1442 CO_2 und 0,0458 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{19}TeN_3O_7$	Gef.
C	45,61	45,42
H	3,43	3,46

Quecksilberchloriddoppelsalz. Versetzt man das Chlorid in wäßriger Lösung mit Quecksilberchlorid, so fällt ein weißer Niederschlag, der in heißem Wasser löslich ist

Digitized by Google

und sich beim Erkalten in kleinen, regellosen Blättchen ausscheidet, die sich fettig anfühlen. Schmelzp. 149—150° unter lehhaftem Aufschäumen, bei 145—146° beginnt die Substanz zu sintern.

0,2484 g gaben 0,1756 AgCl nach der Kalkmethode.

	Ber. für $C_{15}H_{17}TeHgCl_3$	Gef.
Cl	16,85	17,59

Di-p-tolylmethyltelluroniumhydroxyd. Für die Darstellung und die Eigenschaften gilt dasselbe wie bei der Phenylverbindung. Jedoch scheint dieses Hydroxyd viel zersetzlicher zu sein und auf Zusatz von Kaliumchlorid bildet sich das harzige Chlorid der Base.

Di-ortho-tolylmethyltelluroniumsalze,

$$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2Te\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ Anion\end{matrix}.$$

Jodid. 5 g der Telluridverbindung werden in 10 ccm Jodmethyl gelöst und 14 Tage stehen gelassen. Die Abscheidung des Jodids beginnt manchmal nach einigen Stunden, mitunter erst nach 40 Stunden in Form kleiner schöner glasglänzender Krystalle, deren Formen unter dem Mikroskop an die des Feldspats erinnern, und die frei von Krystall-Jodmethyl sind. Die Reaktion verläuft sehr langsam, sie ist nach 5 Tagen noch nicht quantitativ, nach 14 Tagen beträgt die Ausbeute reichlich 6,8 g. Von Alkohol wird das Jodid zersetzt, in Chloroform löst es sich leicht beim Erwärmen, in Wasser, selbst in siedendem, dagegen schwer und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab. Schmelzp. rasch erhitzt 125—126°.

0,1622 g gaben 0,2370 CO_2 und 0,0568 H_2O.
0,1850 g „ 0,2710 CO_2 „ 0,0640 H_2O.
0,3042 g „ 0,1602 AgJ.

	Ber. für $C_{15}H_{17}TeBr$	Gef.	
C	39,86	39,84	40,03
H	3,76	3,89	3,84
J	28,57	28,46	—

Bromid. Dasselbe entsteht aus dem Chlorid mit Kaliumbromid oder durch Kochen des Jodids mit Silber-

Digitized by Google

bromid. Schmelzp. rasch erhitzt 134—135°, wenn man das Bad vorher auf 120° erhitzt. In Wasser ist das Bromid schwer löslich und krystallisiert daraus in kleinen Prismen. In Chloroform ist das Bromid bereits in der Kälte spielend leicht löslich.

0,1502 g gaben 0,2434 CO_2 und 0,0473 H_2O.
0,4408 g „ 0,2044 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{17}TeBr$	Gef.
C	44,49	44,90
H	4,20	3,64
Br	19,77	19,73

Nitrat. Dasselbe wird aus dem Jodid durch Kochen mit einem sehr geringen Überschuß an Silbernitrat erhalten. Sechsseitige Tafeln aus Wasser, die sich leicht citronengelb färben, Schmelzp. 155—157°.

0,1550 g gaben 0,2660 CO_2 und 0,0614 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{17}TeNO_3$	Gef.
C	46,57	46,80
H	4,39	4,40

Pikrat. Dasselbe fällt aus dem Chlorid durch Pikrinsäure. Längliche Plättchen mit schiefen Endflächen aus heißem Wasser, Schmelzp. 143—144°.

0,1532 g gaben 0,2548 CO_2 und 0,0482 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{19}TeN_3O_7$	Gef.
C	45,61	45,59
H	3,43	3,49

Chloroplatinat. Gelblichbrauner Niederschlag, der aus Wasser in mikroskopischen vierseitigen Säulen krystallisiert, die von 180° ab sintern und bei 186° schmelzen.

0,1540 g gaben 0,1229 AgCl.

	Ber. für $C_{30}H_{34}Te_2PtCl_6$	Gef.
Cl	20,13	19,74

Bichromat. Wird als orangegelber Niederschlag erhalten, der sich aus heißem Wasser beim Erkalten in Form schöner Nadeln von orangeroter Farbe ausscheidet. Schmelzp. schnell erhitzt 171—172° (Zers.). Die Substanz scheint sich schon vorher etwas zu zersetzen; der Schmelzpunkt ist wesentlich abhängig von der Art des Erhitzens.

Digitized by Google

0,1320 g gaben 0,1990 CO_2 und 0,0407 H_2O.
0,1435 g „ 0,2220 CO_2 „ 0,0531 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{34}Te_2Cl_2O_7$	Gef.	
C	41,60	41,11	42,19
H	3,92	3,42	4,11

Chromat. Wird als gelber Niederschlag aus einer konz. wäßrigen Lösung des Chlorids mit Kaliumchromat erhalten. Verdünnte Lösungen geben keine Fällung. Schmelzp. 161—162°. Die Reindarstellung bietet einige Schwierigkeiten. Gewöhnlich erhält man einen Körper mit zu geringem Kohlenstoffgehalt. Aus Wasser krystallisiert das Salz in Form kleiner Säulen.

0,1792 g gaben 0,3060 CO_2 und 0,0712 H_2O.
0,2414 g „ 0,4130 CO_2 „ 0,0912 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{34}Te_2CrO_4$	Gef.	
C	47,05	46,57	46,61
H	4,44	4,29	4,19

Quecksilberchloriddoppelsalz. Das Chlorid gibt mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, das aus Wasser in Form verfilzter Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 134 bis 135° unter Zersetzung.

0,1108 g gaben 0,0774 AgCl nach der Kalkmethode.

	Ber. für $C_{15}H_{17}TeHgCl_3$	Gef.
Cl	16,85	17,23

Basisches Zinkchloriddoppelsalz. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Zinkchlorid, so entsteht ein Doppelsalz, das sich aus heißem Wasser in Form mikroskopischer Säulen ausscheidet. Wie die Analysen ergaben, handelt es sich um ein basisches Zinkchloriddoppelsalz.

0,1705 g gaben 0,2348 CO_2 und 0,0511 H_2O.
0,2406 g „ 0,1460 AgCl.

	Ber. für $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2Te\langle^{CH_3}_{Cl}Zn\langle^{(OH)}_{Cl}$	Gef.
C	37,67	37,56
H	3,76	3,35
Cl	14,83	15,00

Digitized by Google

Di-o-tolylmethyltelluroniumhydroxyd. Darstellung und Eigenschaften wie bei den anderen Hydroxyden. Aus der Lösung der Base fällt, wie bei der p-Verbindung durch Chlorkalium das Chlorid, und zwar in sehr reiner Form. Diese Base ist verhältnismäßig beständig, man kann sie in wäßriger Lösung ohne Zersetzung kochen. Die Base stellt eine halbfeste Masse dar, die nicht hygroskopisch ist.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Jena.

Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone;

von *Ludwig Wolff.*

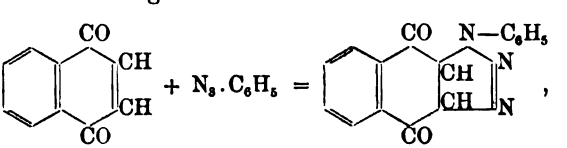
[Zweite Abhandlung.[1])]

(Eingelaufen am 7. Juni 1913.)

I. α-Naphthochinon und Diazobenzolimid.

In einer früheren Arbeit wurde angegeben, daß das Benzochinon sich sowohl mit *einem*, als auch mit *zwei* Mol. Diazobenzolimid additionell verbindet zu 1,2,3-Dihydrotriazolen, die sofort zu Triazolderivaten oxydiert werden oder sich unter Verlust von Stickstoff zersetzen.

α-Naphthochinon und Diazobenzolimid vereinigen sich, wie leicht verständlich ist, nur in molekularen Mengen nach der Gleichung:



[1]) Diese Annalen **394**, 68 (1912).

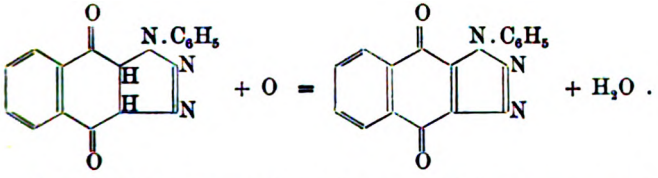
Digitized by Google

und dieses nicht faßbare Dihydrotriazolderivat zerfällt, je nach den Versuchsbedingungen, ebenfalls unter Abgabe von Wasserstoff oder von Stickstoff nach folgenden Gleichungen:

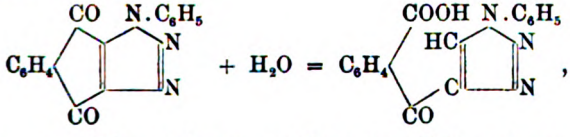
1) $C_{16}H_{11}O_2N_3 = C_{16}H_9O_2N_3 + 2H$ oder

2) $C_{16}H_{11}O_2N_3 = C_{16}H_{11}O_3N + 2N$.

1. Die Abspaltung des Wasserstoffs erfolgt durch die Oxydationswirkung des Naphthochinons, wobei neben Hydronaphthochinon das Phenylazimidonaphthochinon entsteht:

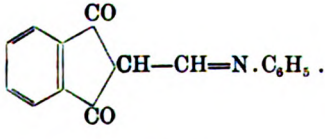


Dieses Chinon verhält sich gegen Natronlauge analog dem β-Diphenylbisazimidochinon[1]) und wird an dem α-Kohlenstoffatom des Triazolringes aufgespalten zu einer Ketonsäure:



welche von Natronlauge außerordentlich schwer angegriffen wird und schließlich in Phthalsäure und Spaltprodukte des Phenyltriazols übergeht.

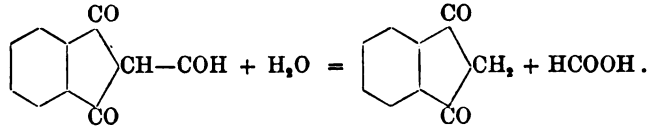
2. Die zweite oben erwähnte, unter Abspaltung von 2 At. Stickstoff erfolgende Umsetzung des Dihydroproduktes führt infolge einer molekularen Umlagerung zu dem Anil des Diketohydrindenaldehyds (Indandionaldehyds),



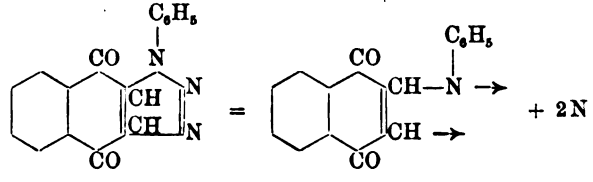
[1]) Diese Annalen **394**, 81 (1912).

Digitized by Google

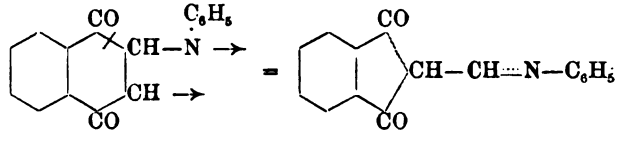
Dieses Anil wird durch Natronlauge in Anilin und den Indandionaldehyd zerlegt und läßt sich aus den Komponenten wieder aufbauen. Säuren oder heißes Wasser führen den Aldehyd in das von Wislicenus entdeckte Diketohydrinden (Indandion) über:



Bei Zugrundelegung meiner früher geäußerten[1]) Auffassung über diese Umlagerung würde der Übergang des C_6-Ringes in den C_5-Ring[2]) folgendermaßen vor sich gehen:



Bei diesem Zwischenprodukt wäre der Ausgleich der nichtabgesättigten Valenzen durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms möglich; es findet jedoch eine weitgehende Umlagerung statt, indem der Ring sich öffnet und zum C_5-Ring wieder schließt:

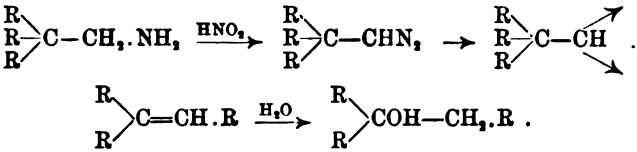


Auf das intermediäre Entstehen von Verbindungen mit ungesättigten Atomen läßt sich, wie ich in der ersten Abhandlung darlegte, auch die der Linnemannschen Reaktion zugrunde liegende Umlagerung zurückführen, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine der Fettreihe zu beobachten ist:

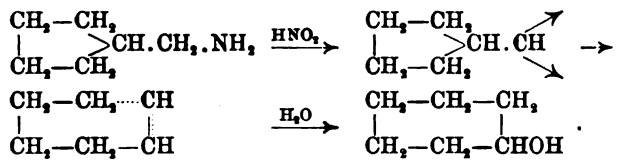
[1]) Diese Annalen **394**, 27 (1912).

[2]) Übergänge von der Naphthalin- zur Indenreihe sind von Zincke [Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2379 (1888)] und von J. Schmidt [Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 543 (1900)] beobachtet worden.

Digitized by Google

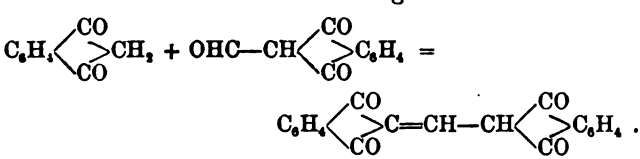


Hierzu kann auch die interessante, von Demjanow[1]) und Wallach[2]) studierte Reaktion gerechnet werden, welche das Entstehen von Alkoholen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit erweiterten Ringsystemen veranlaßt, z. B.:



Demnach würde die Bildung der Kohlenwasserstoffe der der Alkohole vorausgehen, während nach Wallachs Interpretation die Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen entstehen sollen.

Bei der oben erwähnten Spaltung des Indandionaldehyds in Indandion entsteht infolge Umsetzung dieser beiden Stoffe miteinander noch eine rote Verbindung, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Dementsprechend wird der rote Körper einerseits in besserer Ausbeute bei der Einwirkung molekularer Mengen des Indandions und seines Aldehyds erhalten, und läßt sich andererseits in diese spalten.

Die Kondensation des Aldehyds mit Indandion könnte auch noch in anderer Weise erfolgen, doch ist die Teilnahme der Aldehydgruppe an der Reaktion höchst wahrscheinlich.

[1]) Zentralbl. **1903**, I, 828; **1904**, I, 1214.

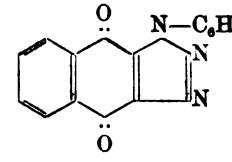
[2]) Diese Annalen **353**, 318 (1907).

Digitized by Google

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Hantzsch[1]) wird man den farblosen Indandionaldehyd und seine hellgelbe Anilverbindung als Ketoformen, deren tiefrotgefärbte Salze als die Enole ansehen; der rote Körper, dessen Salze sich von ihm in der Farbe nicht wesentlich unterscheiden, dürfte wohl das Enol sein.

Experimenteller Teil.

Von *L. Wolff* und *R. Hercher.*

A. Phenylazimidonaphthochinon, 

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man das Gemisch von 10 g Naphthochinon mit 20 g Diazobenzolimid 20 Stunden auf 60—65° im Wasserbad[2]), saugt von der ausgeschiedenen Krystallmasse scharf ab, wäscht diese mit Äther gut nach und zieht sie mit 30 ccm kochendem Aceton aus. Die ungelöste gelbe Verbindung wird sodann aus viel heißem Chloroform umkrystallisiert.

0,1773 g gaben 0,4536 CO_2 und 0,0571 H_2O.
0,1793 g „ 23,8 ccm Stickgas bei 15° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_9O_2N_3$	Gef.
C	69,82	69,77
H	3,37	3,60
N	15,27	15,49

Hellgelb gefärbte Blättchen, die bei 236° etwas sintern, bei 241° schmelzen und bei höherer Temperatur sich unter Gasentwicklung zersetzen. Sie sind nur in heißem Chloroform einigermaßen löslich und werden von kalter Natronlauge oder konz. Salzsäure kaum angegriffen.

---

[1]) Diese Annalen **392**, 286 (1912).

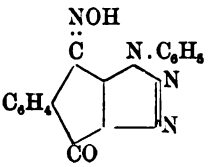
[2]) Bei höherer Temperatur entsteht das S. 281 beschriebene Anil des Indandionaldehyds in größerer Menge.

Digitized by Google

In der Mutterlauge findet sich das Anil des Indandionaldehyds (Schmelzp. 191°) in kleiner Menge, ferner Hydronaphthochinon und sein Chinhydron vor.

Das *Hydronaphthochinon* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Toluol bei 192°, während der Schmelzpunkt in der Literatur bei 173—176° sich angegeben findet; es ließ sich durch Oxydation in α-Naphthochinon (Schmelzp. 125°) und mittelst Essigsäureanhydrid in das Diacetat (Schmelzp. 128°) überführen.

Oxim des Phenylazimidonaphthochinons,



.

Das Oxim wurde durch dreistündiges Erhitzen des Chinons mit salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkohol gewonnen und durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton in nahezu farblosen Nadeln erhalten, die bei 210° zu sintern beginnen und gegen 232° unter Zersetzung schmelzen. Bei 105° erleidet es einen Gewichtsverlust.

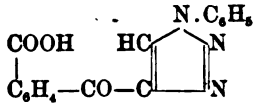
0,1447 g (105° getr.) gaben 0,3510 CO_2 und 0,0455 H_2O.
0,1247 g („ „) „ 20,4 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	66,21	66,16
H	3,45	3,51
N	19,31	19,09

Es löst sich in den gebräuchlichen Solvenzien nur schwer auf, wird aber von warmer Natronlauge unter Bildung des gelbroten Salzes aufgenommen, das durch Wasser dissoziiert wird. Da es sich im Gegensatz zum Phenylazimidonaphthochinon mittelst Natronlauge nicht aufspalten läßt, dürfte die Oximgruppe die in der obigen Formel angegebene Stellung haben.

Digitized by Google

Aufspaltung des Phenylazimidonaphthochinons.

Benzoylphenyltriazolcarbonsäure, 

Das Phenylazimidonaphthochinon wird von kochender Natronlauge langsam, bei Gegenwart von Alkohol aber nach halbstündigem Kochen zersetzt, und es fällt beim Ansäuern der gelben, von Alkohol befreiten Lösung die Ketonsäure anfänglich amorph aus und wird beim Erwärmen alsbald krystallinisch. Sie kommt aus heißem verdünnten Alkohol in farblosen Nadeln heraus, die $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten.

0,1900 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0059 g und gaben 0,4439 CO_2 und 0,0664 H_2O.

0,1662 g, lufttrocken, gaben 0,3886 CO_2 und 0,0605 H_2O.

0,1410 g, „ , „ 16,8 ccm Stickgas bei 15° und 766 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{16}H_{11}O_3N_3 . {}^1/_2H_2O$	$C_{16}H_{11}O_3N_3$		
H_2O	2,98	—	3,10	—
C	63,57	65,53	63,77	65,76
H	3,97	3,75	4,07	4,03
N	13,91	—	14,23	—

0,2150 g, lufttrocken, brauchten 7,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Ind. Phenolphthalein); es berechnen sich für die einbasische Säure 7,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 177—178°, löst sich leicht in Alkohol und kochendem Wasser, wenig in Äther und Ligroin; ihr Silbersalz läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren, Barium- und Calciumsalz sind leicht löslich.

Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 150° wird die Säure weiter gespalten in Phthalsäure (Schmelzp. 211°) und in Bruchstücke des Phenyltriazols, wie Anilin und wahrscheinlich Essigsäure.

Oxim der Benzoylphenyltriazolcarbonsäure und sein Anhydrid.

Das Salz des Oxims entsteht, wenn man die Lösung der Ketonsäure in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxyl-

Digitized by Google

amin versetzt und auf 80° erwärmt. Beim Ansäuern fällt das Oxim amorph aus und geht dann langsam unter Verlust von 1 Mol. Wasser in das Anhydrid über, welches nun in Soda unlöslich ist.

Die Anhydridbildung findet also zwischen der Oxim- und der Carboxylgruppe statt.

Das Anhydrid krystallisiert aus heißem Alkohol in großen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 220°.

0,1405 g gaben 0,3421 CO_2 und 0,0490 H_2O.
0,1480 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 12° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	66,21	66,40
H	3,45	3,90
N	19,31	19,48

Es ist durchweg schwer löslich und wird von Natronlauge in der Kälte nur langsam, rasch in der Wärme in das Salz der Oximsäure übergeführt, aus dessen auf 0° abgekühlter Lösung man mit Salzsäure die zugehörige Säure ausfällen kann. Frisch dargestellt löst sich die Säure in Soda klar auf, geht aber bald in das Anhydrid über.

B. Indandionaldehyd und Abkömmlinge.

Anil des Indandionaldehyds, $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>CH-CH=N.C_6H_5$.

Wenn man 10 g α-Naphthochinon mit 20 g Diazobenzolimid 3—4 Stunden mittelst siedendem Wasser erhitzt, so setzt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und bald beginnt die Abscheidung von Krystallen. Der von der Mutterlauge befreite, mit Äther und dann mit wenig heißem Aceton ausgewaschene Krystallkuchen (9—10 g) enthält hauptsächlich das Anil neben 1—2 g des beschriebenen Phenylazimidonaphthochinons. Die Trennung beider durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Aceton oder Chloroform ist zeitraubend und mit erheblichem Verlust

Digitized by Google

verbunden, aber zur Darstellung des zugehörigen Aldehyds nicht notwendig.[1])

0,1632 g gaben 0,4624 CO_2 und 0,0658 H_2O.
0,2041 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N$	Gef.
C	77,11	77,27
H	4,42	4,51
N	5,62	5,79

Das Anil bildet gelbe Prismen oder Täfelchen, welche von den meisten Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen werden und bei 191° schmelzen. Es gibt keine Eisenchloridreaktion, wird von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst und daraus mit Wasser unverändert gefällt. Gegen kalte Natronlauge beständig, wird es von alkoholischem Natron in das in roten Nadeln krystallisierende Salz übergeführt, das in Berührung mit Wasser das Anil zurückbildet. Kochende Natronlauge zersetzt es in Indandionaldehyd und Anilin, das in Benzanilid (Schmelzpunkt 161°) übergeführt wurde.

Indandionaldehyd[2]), $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \\ CO\end{cases}>CH-COH$.

Zur Gewinnung des Aldehyds wird das rohe Anil des Indandionaldehyds, welches noch Phenylazimidonaphthochinon enthält, mit der Hälfte seines Gewichtes Ätznatron, gelöst in der 30 fachen Menge Wasser, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden gekocht, und die Lösung von dem nicht veränderten Chinon abfiltriert. Das Filtrat scheidet beim Eindampfen das Natriumsalz des Aldehyds ab, das sich

[1]) Wenn es sich um die Gewinnung des ganz reinen Anils handelt, so führt man das Rohprodukt durch Kochen mit Natronlauge in das später beschriebene, leicht zu reinigende Salz des Indandionaldehyds über und erwärmt dessen wäßrige Lösung mit salzsaurem Anilin. Dabei fällt das Anil quantitativ aus.

[2]) Dieser Aldehyd findet sich zuerst beschrieben in der Dissertation von R. Hercher, Jena 1908; er ist inzwischen auf anderem Wege von Felix und Friedländer dargestellt worden. Monatsh. **31**, 62 (1910).

Digitized by Google

durch Umkrystallisieren aus der 20 fachen Menge Wasser leicht reinigen läßt.

Aus der auf 0° abgekühlten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure den Aldehyd in Form weißer Nadeln aus, die 1 Mol. Wasser enthalten und sich aus heißem Benzol umkrystallisieren lassen.

0,1789 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0165 g und gaben 0,4112 CO_2 und 0,0537 H_2O.

	Ber. für		Gef.
	$C_{10}H_6O_3.H_2O$	$C_{10}H_6O_3$	
H_2O	9,38	—	9,22
C	—	68,97	69,05
H	—	3,45	3,69

Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 141°, nimmt an der Luft das Krystallwasser wieder auf und färbt sich dann leicht rötlich; in wasserhaltigem Zustand schmilzt sie bei 125° unter Aufschäumen, erstarrt wieder, um dann gegen 140° zu schmelzen. Sie gibt eine rote Eisenchloridfärbung, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol, ziemlich schwer in Wasser und Äther, und verhält sich, wie zu erwarten, als starke einbasische Säure, welche Carbonate zersetzt unter Bildung gelber, schwer löslicher, neutral reagierender Salze.

Natriumsalz, $C_{10}H_5O_3.Na$, dessen Gewinnung eben erwähnt wurde, bildet gelbe Nädelchen, die sich bei langsamer Krystallisation zu Kugeln vereinigen.

0,1793 g gaben 0,0651 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{10}H_5O_3Na$	Gef.
Na	11,73	11,76

Es löst sich in 20 Tln. kochendem Wasser auf, reduziert Fehlingsche Lösung nur langsam, ammoniakalische Silberlösung nicht und wird von Kaliumpermanganat leicht oxydiert unter Bildung von Phthalsäure.

Durch Schwerlöslichkeit ist namentlich das in Prismen krystallisierende Calciumsalz ausgezeichnet. Im Gegensatz zum freien Aldehyd sind seine Salze recht beständig.

Der Aldehyd und auch seine Salze liefern in kalter,

Digitized by Google

wäßriger Lösung mit Anilin bzw. dessen Chlorhydrat sofort das Anil zurück, und in dergleichen Weise wirken auch Phenylhydrazin, Hydroxylamin usw. ein, wobei höchstwahrscheinlich der Aldehydsauerstoff ersetzt wird.

Phenylhydrazon des Indandionaldehyds.

Dieses Phenylhydrazon kann sowohl durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Anils mit Phenylhydrazin als auch aus dem Natriumsalz des Aldehyds mit salzsaurem Phenylhydrazin dargestellt werden. Es kommt aus viel heißem Alkohol in gelben Prismen heraus, welche bei raschem Erhitzen bei 220° unter Gasentwicklung schmelzen und sich in Äther und Benzol sehr schwer, leichter in Chloroform und Eisessig lösen. Mit Natronlauge liefert es ein braunrotes Salz.

0,1491 g gaben 0,3977 CO_2 und 0,0589 H_2O.
0,1253 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 10° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_2$	Gef.
C	72,73	72,75
H	4,55	4,41
N	10,61	10,56

Oxim des Indandionaldehyds. Es fällt beim Vermischen der kalten Lösungen des Natriumsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin aus und krystallisiert aus heißem Alkohol in orangegefärbten Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten und bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

0,1906 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0163 g und gaben 0,4076 CO_2 und 0,0619 H_2O.
0,2066 g, lufttrocken, gaben 11,4 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
	$C_{10}H_7O_3N.H_2O$	$C_{10}H_7O_3N$	
H_2O	8,69	—	8,55
C	—	63,49	63,78
H	—	3,70	3,97
N	6,76	—	6,43

Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und konz. Salzsäure; wird von Sodalösung mit tiefroter Farbe

Digitized by Google

aufgenommen und daraus mit verdünnter Salzsäure unverändert gefällt. Der Versuch, in alkoholischer oder in alkalischer Lösung noch eine Oximgruppe einzuführen, mißlang.

Das *Semicarbazon*, erhältlich aus dem Natriumsalz mit salzsaurem Semicarbazid, bildet schwer lösliche, gelbe Nadeln, die bei 233° unter Zersetzung schmelzen und mit Sodalösung ein rotbraunes Salz liefern.

0,1315 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_9N_3O_3$	Gef.
N	18,2	18,1

Spaltung des Indandionaldehyds in Indandion und Ameisensäure.

Wenn man das Natriumsalz des Aldehyds in heiße 20prozentige Salzsäure einträgt und einige Minuten kocht, so scheidet sich, neben roten Nadeln der unten besprochenen Verbindung, das von W. Wislicenus[1]) entdeckte Anhydrobisdiketohydrinden (Bindon) ab, das sich am Schmelzpunkt 130—131° und seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkennen läßt und ein Zersetzungsprodukt des Indandions darstellt.

Bei raschem Abkühlen des Filtrats fallen weiße Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißer Salzsäure[2]) bei 130—131° schmelzen und sich als Indandion erwiesen, das von W. Wislicenus[3]) zuerst dargestellt wurde.

0,1726 g gaben 0,4670 CO_2 und 0,0629 H_2O.

	Ber. für $C_9H_6O_2$	Gef.
C	73,96	73,80
H	4,11	4,07

In der Mutterlauge ließ sich Ameisensäure als zweites Spaltprodukt unschwer nachweisen.

---

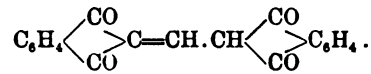
[1]) Diese Annalen **252**, 76 (1889).

[2]) Indandion ist gegen heiße Salzsäure beständiger als gegen heißes Wasser (Bildung von Bindon).

[3]) Diese Annalen **246**, 351 (1888).

Digitized by Google

Rotes Anhydrid aus Indandionaldehyd und Indandion,



Der Indandionaldehyd wird im Gegensatz zu seinen Salzen durch kochendes Wasser oder verdünnten Alkohol in Ameisensäure und Indandion zersetzt, das mit unverändertem Aldehyd unter Wasserabspaltung den roten Körper bildet.

Zu seiner Darstellung erhitzt man die verdünnte alkoholische Lösung des Aldehyds oder die wäßrige Lösung des mit der berechneten Menge Salzsäure versetzten Natriumsalzes 1 Stunde zum Sieden, wobei die rote Verbindung vollständig ausfällt; in der Mutterlauge läßt sich Ameisensäure nachweisen.

Zur Entfernung des beigemengten Bindons zieht man die roten Krystalle mit heißem Wasser und Chloroform aus und krystallisiert sie dann aus viel heißem Chloroform oder Benzol um.

0,1525 g gaben 0,4212 CO_2 und 0,0499 H_2O.
0,1442 g „ 0,3994 CO_2 „ 0,0442 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{10}O_4$	Gef.	
C	75,49	75,33	75,54
H	3,31	3,66	3,42

Die Analysenwerte lassen auch die Zusammensetzung $C_{28}H_{16}O_6$ zu, und es würde dann die Umsetzung nach der Gleichung

$$3C_{10}H_6O_2 + H_2O = C_{28}H_{16}O_6 + 2H.COOH$$

erfolgen. Gegen diese Auffassung spricht aber die Tatsache, daß die Verbindung sich durch Natronlauge in ihre Komponenten spalten läßt.

Die Verbindung entsteht in besserer Ausbeute, wenn man molekulare Mengen des Aldehyds mit Indandion auf 120° erhitzt oder in alkoholischer Lösung erwärmt.

So wurden aus 3 g Indandionaldehyd und 2,4 g Indandion 3,3 g der roten Verbindung[1]) erhalten, während 3 g Aldehyd für sich allein nur 2 g lieferten.

[1]) Daneben entsteht Bindon.

Digitized by Google

Die Verbindung krystallisiert in feinen roten Nadeln, welche bei etwa 308° unter Zersetzung schmelzen und sich in allen Solvenzien so schwer lösen, daß von einer Molekulargewichtsbestimmung abgesehen werden mußte.

Die Eisessiglösung wird durch Zinkstaub entfärbt, und auch Brom oder rauchende Salpetersäure veranlassen die Bildung farbloser Produkte, welche leicht die ursprüngliche Verbindung zurückbilden.

II. p-Benzochinon und Diazobenzolimid;

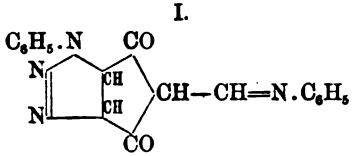
von *L. Wolff.*

Von den vier Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Benzochinon auf Diazobenzolimid entstehen, wurden die drei Azimidochinone früher[1]) beschrieben; die vierte, welche nach der Gleichung

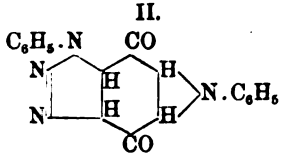
$$C_6H_4O_2 + 2C_6H_5N_3 = C_{18}H_{14}O_2N_4 + 2N$$

entsteht, ist Gegenstand dieser Mitteilung. Für sie kommen eigentlich nur drei Formeln in Betracht, wenn man aus der Indifferenz des Körpers gegen Phenylisocyanat den Schluß zieht, daß die Stickstoffatome tertiär gebunden sind:

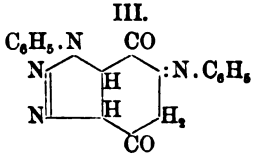
I.



II.



III.

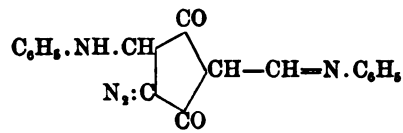


Der Nachweis für das Vorliegen eines Triazolringes kann in der Tatsache erblickt werden, daß die Verbindung bei der Oxydation mit Natriumhypobromit in die bekannten Monocarbonsäuren des Phenyl-1,2,3-triazols

[1]) Diese Annalen **394**, 68 (1911).

Digitized by Google

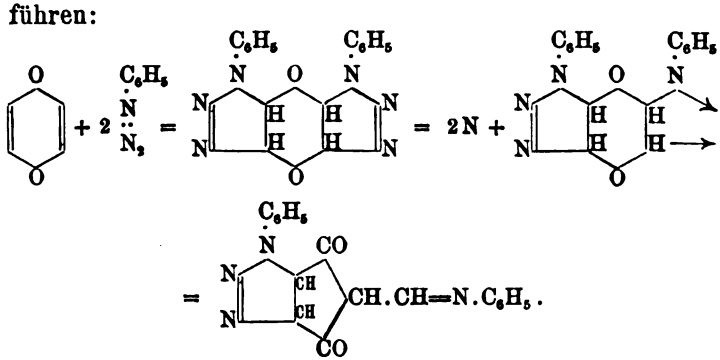
übergeht; freilich könnte auch eine Diazoverbindung, z. B.



durch Anlagerung von unterbromiger Säure an die Diazogruppe, Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoff den Triazolring bilden, aber dann müßte eine sekundäre Base vorliegen.

Zur endgültigen Bestimmung des zweiten Ringes, ob fünf- oder sechsgliedrig, reicht das experimentelle Material bis jetzt nicht vollständig aus.

Zugunsten der von mir bevorzugten C_5-Ringformel (I) kann die weitgehende Analogie bezüglich Bildung und Verhalten der Verbindung mit dem im voranstehenden Kapitel beschriebenen Anil des Indandionaldehyds herangezogen werden, und es ist demnach außerordentlich wahrscheinlich, daß die Abspaltung des Stickstoffs wie dort, so auch hier den Übergang des Chinonringes in den C_5-Ring zur Folge hat. Die Reaktion würde also folgendermaßen zum *Anil des Phenylazimidopentionaldehyds* führen:



Verhalten des Anils vom Phenylazimidopentionaldehyd gegen Alkalien.

Das Anil wird durch kalte Kalilauge in sein Salz übergeführt, aus dem Essigsäure das Anil wieder frei

Digitized by Google

macht. Bei längerer Berührung mit Kalilauge liefert es unter Abspaltung von 1 Mol. Anilin das Salz des Aldehyds, das mit salzsaurem Anilin das Anil zurückbildet; hiernach dürfte Formel II ausscheiden.

Die Isolierung des Aldehyds aus seinen Salzen mißlang, weil er durch Säuren unter Stickstoffentwicklung und Bildung amorpher Produkte zersetzt wird; dabei entsteht etwas Anilin und, was wichtig ist, auch Ameisensäure.

Verhalten des Anils vom Phenylazimidopentionaldehyd beim Erhitzen.

Das Anil geht beim Schmelzen nach der Gleichung

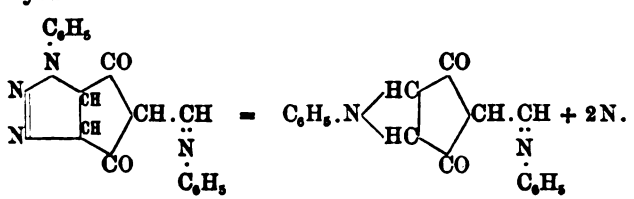
$$C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2N$$

in eine farblose, mit Dianilidochinon isomere Verbindung (Schmelzp. 185°) über, welche in ihrem chemischen Verhalten große Übereinstimmung mit dem Ausgangsmaterial zeigt. Sie wirkt auf Phenylisocyanat nicht ein, gibt mit Natronlauge ein Salz, aus dem Kohlensäure die Verbindung wieder frei macht und spaltet mit warmer Natronlauge nach der Gleichung

$$C_{18}H_{14}O_2N_2 + NaOH = C_{12}H_8O_2N.Na + C_6H_5NH_2$$

nur 1 Mol. Anilin ab unter Bildung des Salzes einer ziemlich starken Säure, das mit salzsaurem Anilin in das Anil (Schmelzp. 185°) zurückverwandelt wird. Die dem Salz zugehörige Säure, d. h. der Aldehyd, konnte wegen seiner unerfreulichen Eigenschaften nicht in reinem Zustand erhalten werden.

Die Abspaltung des Stickstoffs führt, falls damit nicht eine weitgehende Umlagerung verbunden ist, in folgender Weise zu dem Anil des Phenyliminpentionaldehyds:



Digitized by Google

Verhalten des Anils des Phenylazimidopentionaldehyds gegen Essigsäure.

Das Anil wird durch alle Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Mittelst Essigsäure vollzieht sich die Reaktion wahrscheinlich nach der Gleichung:

I. $C_{18}H_{14}O_2N_4 + H_2O = C_{18}H_{16}O_3N_2 + 2N$

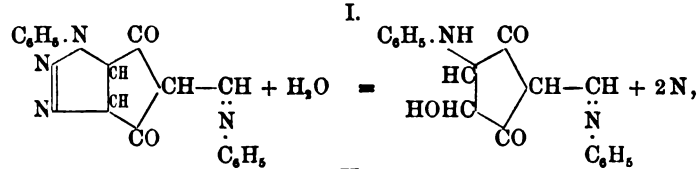
und es entsteht eine gelbe Verbindung, die beim Kochen mit Natronlauge *ein* Mol. Anilin abspaltet:

II. $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_{12}H_9O_2N + C_6H_5.NH_2$

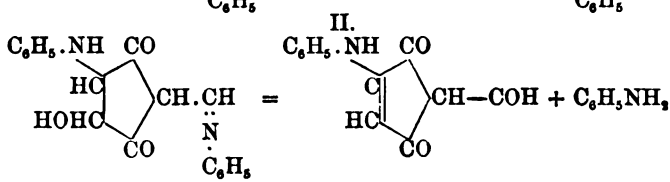
und dabei in eine farblose, wohl definierte Substanz übergeht, welche sich sowohl in Soda als auch in konz. Salzsäure auflöst.

Gegen die naheliegende, in den Gleichungen

I.



II.

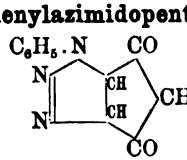


zum Ausdruck gebrachte Auffassung des Reaktionsverlaufs läßt sich die Indifferenz der farblosen Verbindung gegen Phenylhydrazin oder Semicarbazid, ferner das Ausbleiben einer Eisenchloridreaktion geltend machen. Weitere Versuche müssen hierüber Klarheit schaffen.

Experimenteller Teil.

Von *L. Wolff* und *M. Körbs*.

Abkömmlinge des Phenylazimidopentionaldehyds.

I. *Anil des Aldehyds*, 

Die Gewinnung und die analytischen Werte dieser aus p-Benzochinon und Diazobenzolimid erhältlichen Ver-

Digitized by Google

bindung sind bereits früher mitgeteilt worden.[1]) Sie bildet gelbe Blättchen, welche bei 157—160° unter Gasentwicklung schmelzen und in etwa 50 Tln. heißem Aceton oder Chloroform löslich sind. In Alkohol suspendiert geht sie auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge als Salz in Lösung (fast farblos) und wird bei sofortigem Einleiten von Kohlensäure unverändert gefällt.

Phenylisocyanat wirkt bei 50° nicht ein.[2])

Salze des Phenylazimidopentionaldehyds.

Kaliumsalz, $C_{12}H_8O_3N_3.K + {}^1/_2H_2O$, fällt aus, wenn man 3 Tle. des Anils bei Gegenwart von etwas Alkohol mit 12 Tln. 10 prozentiger Kalilauge kurze Zeit auf 30 bis 40° erwärmt oder bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen läßt. In der Mutterlauge findet sich das abgespaltene Anilin.

Das Salz krystallisiert aus heißem 70 prozentigen Alkohol, dem man wenig Kaliumhydroxyd zusetzt, in weißen Prismen, die am Licht gelb werden, sich in Wasser ziemlich leicht mit neutraler Reaktion lösen und in Alkohol schwerer löslich sind.

0,1829 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0059 g.
0,1545 g, „ , gaben 0,0456 K_2SO_4.
0,1297 g, „ , „ 16,2 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_8O_3N_3K.{}^1/_2H_2O$		Gef.
H_2O	3,1	3,1
K	13,4	13,2
N	14,4	14,4

Die wäßrige Lösung zersetzt sich langsam unter Gasentwicklung und Rotfärbung, ist aber bei Gegenwart einer Spur Kalilauge viel haltbarer; beim Kochen mit Kalilauge findet unter Abgabe von Stickstoff weitgehende Zersetzung statt. Salzsaures Anilin scheidet das ursprüng-

[1]) Diese Annalen **394**, 73, 84 (1912).
[2]) Nach einem von Hrn. Millbradt ausgeführten Versuch.

Digitized by Google

liche Anil (Schmelzp. 157°) aus. Fehlings oder ammoniakalische Silberlösung wird kaum reduziert. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend rot gefärbt.

Das *Natriumsalz*, mittelst Natronlauge gewonnen, krystallisiert aus heißem verdünnten Alkohol in weißen Blättchen, die sich analog dem Kaliumsalz verhalten. Das Krystallwasser (ein oder einhalb Mol.) entweicht bei 100° oder im Vakuum nur sehr langsam, bei 120° findet bereits Zersetzung statt.

0,1529 g, lufttrocken, gaben 0,0391 Na_2SO_4.
0,1637 g, „ , „ 21,2 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_8O_3N_3Na.H_2O$		Gef.
Na	8,12	8,27
N	14,84	15,0

Es löst sich in Wasser und Alkohol etwas leichter als das Kaliumsalz und liefert mit Barium- und Calciumchlorid Fällungen. Erfolglos blieben die Versuche, aus den Salzen die freie Verbindung zu gewinnen, weil diese, selbst durch sehr schwache Säuren, unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird. Heiße verdünnte Schwefelsäure wirkt auf die Salze sehr lebhaft ein, wobei braune, mit Krystallen untermischte, amorphe Massen entstehen neben wenig Anilin und Ameisensäure; letztere wurde durch ihr Calciumsalz identifiziert.

Oxydation des Natriumsalzes zur α- und β-Carbonsäure des 1-Phenyl-1,2,3-triazols.

Zu einer auf 0° abgekühlten wäßrigen Lösung des Salzes wurden unter Umschütteln 140 ccm einer 2 prozentigen Natriumhypobromitlösung gegeben, wobei ein süßlich riechendes Öl, wahrscheinlich Bromoform, ausfiel. Beim Ansäuern schieden sich 1,2 g *Phenyltriazol-α-carbonsäure* aus, und die Mutterlauge gab an Äther 1,2 g der

Digitized by Google

β-Carbonsäure ab, die beide bekannt[1]) sind. Sie wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert und ließen sich durch Erhitzen in das Phenyltriazol (Schmelzp. 56°) überführen.

Die *α*-Carbonsäure schmolz bei 176—178° unter Zersetzung.

0,1268 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 12° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9O_2N_3$	Gef.
N	22,1	22,32

Die *β*-Carbonsäure zersetzte sich bei etwa 150° und gab folgende Werte:

0,1831 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0086 g.
0,1071 g, „ , gaben 19,8 ccm Stickgas bei 12° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9O_2N_3.{}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	4,52	4,69
N	21,11	21,27

Semicarbazon des Natriumsalzes vom Phenylazimidopentionaldehyd.

Wenn man zur warmen alkoholischen Lösung des Natriumsalzes Semicarbazidchlorhydrat und die hierzu berechnete Menge Natronlauge gibt, so fallen gelbliche Nädelchen aus, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, $2^1/_2$ Mol. Wasser enthalten.

0,2869 g verloren im Vakuum 0,0352 und gaben 0,0536 Na_2SO_4.
0,1339 g, lufttrocken, gaben 26,8 ccm Stickgas bei 14° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_3N_6Na.2^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	12,2	12,2
Na	6,24	6,05
N	22,8	23,0

Es löst sich in Alkohol ziemlich schwer und wird durch verdünnte Säuren unter Gasentwicklung in amorphe Produkte übergeführt.

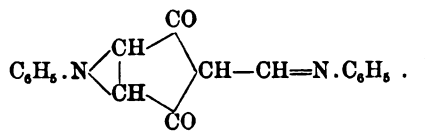
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1029 (1902); diese Annalen 394, 79 (1912).

Digitized by Google

Verhalten des Anils vom Phenylazimidopentionaldehyd beim Erhitzen.

Anil des Phenyliminpentionaldehyds,



Das Anil spaltet beim Schmelzen, besser beim Kochen mit Xylol oder Anilin leicht Stickstoff ab, und die neue Verbindung krystallisiert beim Erkalten in braunen Nädelchen aus. Sie entsteht auch nach Versuchen des Hrn. Millbradt, wenn man die verdünnte alkoholische Lösung des Anils mit Cyankalium oder Natriumsulfit mehrere Tage stehen läßt und dann Kohlensäure einleitet. Sie krystallisiert aus kochendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle in farblosen, verfilzten Nädelchen, welche bei 185° schmelzen.

0,1467 g gaben 0,3990 CO_2 und 0,0595 H_2O.
0,2870 g „ 23 ccm Stickgas bei 16° und 760 mm Druck.
0,1876 g „ in 22 g Benzol 0,147° Depression.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2N_2$	Gef.
C	74,48	74,18
H	4,88	4,51
N	9,69	9,53
M	290	295

Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser; wird durch Natronlauge in ein krystallinisches Salz übergeführt und daraus mit Kohlensäure unverändert abgeschieden. Phenylisocyanat wirkt bei 60° nicht ein. Eisenchlorid gibt keine Färbung.

Natriumsalz des Phenyliminpentionaldehyds.

Das Anil des Phenyliminpentionaldehyds (Schmelzpunkt 185°) spaltet beim Kochen mit Natronlauge 1 Mol. Anilin ab und liefert das in Wasser leicht lösliche Salz, welches aus heißem 80prozentigen Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert.

Digitized by Google

0,1706 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0221.
0,2013 g, „ gaben 0,0518 Na_2SO_4.
0,1461 g, „ „ 6,6 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_8O_2N.Na + 2H_2O$		Gef.
H_2O	13,1	12,95
Na	8,36	8,37
N	5,12	5,29

Die wäßrige Lösung reagiert neutral, gibt mit Bariumchlorid das aus heißem Wasser in Prismen krystallisierende Salz, mit Eisenchlorid eine tiefrote, in Alkohol lösliche Fällung, und liefert auf Zusatz von salzsaurem Anilin das Anil (Schmelzp. 185°) zurück. Salzsäure scheidet aus der Lösung ein amorphes Produkt ab, das sich bald dunkel färbt; Essigsäure bewirkt keine Fällung.

Kaliumsalz. Es wurde wie das Natriumsalz mittelst Kalilauge gewonnen und aus 50 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Löslich in etwa 5 Tln. Wasser und 70 Tln. Alkohol.

0,1820 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0221 und gaben 0,0543 K_2SO_4.
0,2627 g, lufttrocken, gaben 11,3 ccm Stickgas bei 13° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_8O_2N.K + 2H_2O$		Gef.
H_2O	12,45	12,14
K	13,49	13,36
N	4,84	5,0

Verhalten des Anils vom Phenylazimidopentionaldehyd gegen Essigsäure.

Das Anil wird, namentlich in alkoholischer Suspension, beim gelinden Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht unter Gasentwicklung und Bildung gefärbter Stoffe zersetzt.

Wenn man das fein gepulverte Anil mit 10 Tln. Eisessig mehrere Stunden stehen läßt bis zur Beendigung der Gasentwicklung, so scheidet sich eine gelbe Substanz ab, während aus der Mutterlauge nur harzige Produkte

Digitized by Google

zu gewinnen sind. Aus viel heißem Holzgeist kommt sie als gelbes, krystallinisches Pulver heraus, das bei etwa 186° unter Zersetzung schmilzt.

0,1808 g gaben 0,4682 CO_2 und 0,0892 H_2O.
0,1438 g „ 11,8 ccm Stickgas. bei 23° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	70,1	70,6
H	5,2	5,3
N	9,1	9,3

Damit übereinstimmende Analysenwerte wurden später von Hrn. Millbradt mit neu hergestelltem Material erhalten; trotzdem ist es möglich, daß die Verbindung nicht völlig einheitlich vorliegt, zumal sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit sich schlecht umkrystallisieren läßt. Beim Kochen mit Essigsäure entsteht eine gegen 300° schmelzende, in bräunlichen Tafeln krystallisierende Substanz, deren Analysenwerte für die Formel $C_{12}H_{14}O_2N_2$ stimmen.

Sie wird von kalter Natronlauge nur langsam angegriffen, in der Wärme aber, besonders bei Gegenwart von etwas Alkohol, leicht gelöst unter Abspaltung von Anilin. Beim Ansäuren fällt die *Säure* $C_{12}H_9O_3N$ aus, die aus kochendem Wasser oder Alkohol in feinen, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 234° herauskommt.

0,2215 g gaben 0,5443 CO_2 und 0,0846 H_2O.
0,1270 g „ 7,1 ccm Stickgas bei 14° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_9O_3N$	Gef.
C	67,0	67,0
H	4,18	4,24
N	6,51	6,57

Dieselbe Verbindung entsteht auch neben harzigen Produkten beim Erhitzen des gelben Körpers auf 190—200°.

Sie löst sich schwer in Äther, Chloroform, Alkohol und kaltem Wasser, leicht in konz. Salzsäure und wird daraus auf Zusatz von Wasser gefällt; aus ihrer Lösung in Soda wird sie nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch Essigsäure ausgeschieden. Sie ist recht be-

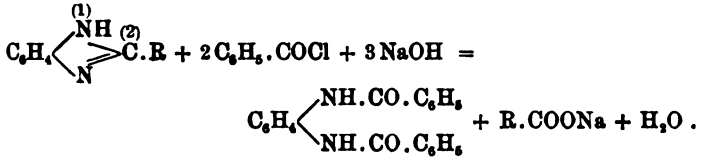
Digitized by Google

ständig gegen heiße Natronlauge oder Salzsäure, gibt keine Eisenchloridfärbung und wirkt auf Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nicht ein.

II. Benzoylierung von Benzimidazolen;

von *L. Wolff.*

Bei der Benzoylierung von sekundären Benzimidazolen in Gegenwart von Natronlauge erhielten Bamberger und Berlé[1]) nicht die zu erwartenden Monobenzoylbenzimidazole, sondern benzoylierte o-Phenylendiamine; dabei wird der Ring gesprengt und die mittelständige Kohlenstoffgruppe in Form von Fettsäure losgelöst:



Diese bisher nicht aufgeklärte Reaktion hat übrigens, wie von verschiedenen Autoren[2]) bemerkt wurde, keine ganz allgemeine Gültigkeit.

Das kürzlich von mir erwähnte[3]), eigenartige Resultat, welches bei der Benzoylierung von 1-Phenyl-2-methylbenzimidazol erhalten wurde, veranlaßte mich, diese Reaktion auch bei sekundären Benzimidazolen zu studieren, so bei Benzimidazol selbst, bei 2-Methyl- und 2-Äthylbenzimidazol. Von tertiären Basen wurden untersucht das Phenyl-2-methyl- und das 1-Phenyl-2-äthyl-

[1]) Diese Annalen 273, 342 (1892).

[2]) Niementowski, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1461 (1899). O. Fischer, ebenda 34, 932 (1901). Kym und Ratner, ebenda 45, 3239 (1912).

[3]) Diese Annalen 394, 66 (1912).

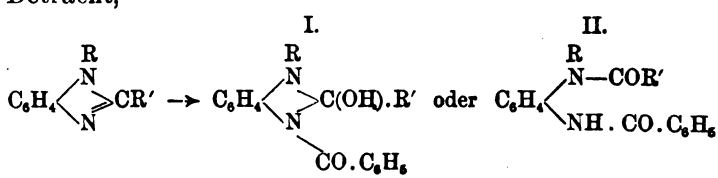
Digitized by Google

benzimidazol. Bei allen Versuchen kam *Natronlauge* zur Verwendung. Dabei ergab sich folgendes[1]):

1. Die sekundären Basen lassen sich entgegen der bisherigen Annahme in die Monobenzoylderivate überführen; die Ausbeuten hängen sehr von den Versuchsbedingungen ab und sind speziell bei Benzimidazol, das Bamberger und Berlé besonders eingehend untersuchten, so klein, daß die Bildung des Benzoylproduktes sich leicht der Beobachtung entziehen kann.

2. Neben dieser Benzoylierung findet noch eine zweite Reaktion statt, die bisher übersehen wurde: die Benzoylderivate werden, wie auch die tertiären Benzimidazole in Additionsprodukte von 1 Mol. Base und 1 Mol. Benzoesäure übergeführt. Letztere bilden die Zwischenglieder bei der von Bamberger und Berlé beobachteten Aufspaltung und gehen dementsprechend unter dem Einfluß von Natronlauge, oder auch von Säuren, in die benzoylierten Phenylendiamine und Fettsäuren, die Endprodukte der Reaktion, über. Letztere entstehen infolgedessen auch bei der Benzoylierung.

Für die Additionsprodukte kommen zwei Formeln in Betracht,

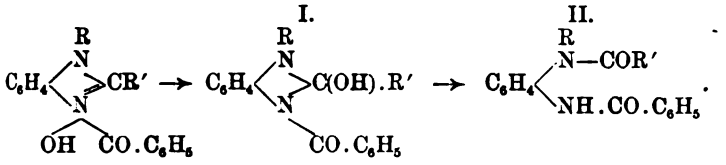


gleichgültig, ob die Anlagerung des Benzoylchlorids — unter Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl — am Stickstoff oder an die Doppelbindung erfolgt; im ersteren Fall würde die Hydroxylgruppe vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandern:

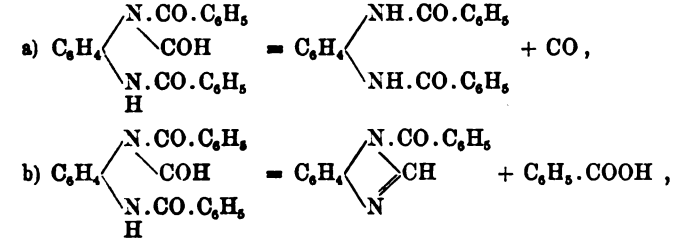
---

[1]) Während des Druckes dieser Abhandlung erschien eine Arbeit von O. Gerngroß [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1908 (1913)], welche die Benzoylierung von Imidazolen und Benzimidazol in Benzol- oder Natriumcarbonatlösung zum Gegenstand hat.

Digitized by Google



Eine endgültige Entscheidung zwischen den Formeln I und II kann vorerst nicht getroffen werden, zumal mit der Möglichkeit der Umlagerung beider Formen gerechnet werden muß; doch spricht das Gesamtverhalten zugunsten der Phenylendiaminformel II, welche die leicht, bisweilen schon durch heißen Alkohol erfolgende Abspaltung einer Acylgruppe ohne weiteres verständlich macht. Auch die Zersetzungen, welche das Formyldibenzoylphenylendiamin beim Erhitzen erleidet:



lassen sich hierfür heranziehen, und speziell die Reaktion b) ist bei benzoylierten Phenylendiaminen schon früher beobachtet[1]) worden.

Bei den Benzoylierungen entstehen ferner ölige Substanzen, die in Äther löslich sind und bisher in ganz reinem Zustand nicht erhalten werden konnten. Einige derselben gehen beim Stehen ihrer ätherischen Lösungen in die schwer löslichen Benzoesäureadditionsprodukte über und stellen vielleicht die Benzimidazolole der Formel I vor.

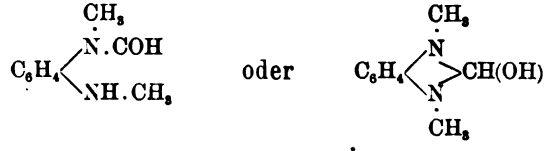
Über solche *Benzimidazolole*, welche zuerst von Niementowski[2]) aus Benzimidazoljodmethylaten mit Natronlauge erhalten wurden, liegen sorgfältige Unter-

[1]) Bamberger und Berlé, diese Annalen **273**, 347 (1892).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1886 (1887).

Digitized by Google

suchungen von O. Fischer[1]) vor. Ihre Bildungsweise unterscheidet sich nicht von der der Benzoesäureadditionsprodukte, denn die Anlagerung des Benzoylchlorids oder des Methyljodids wird wahrscheinlich in gleicher Weise erfolgen. Aber auch in ihrem Verhalten, besonders gegen Natronlauge, zeigen beide Reihen Übereinstimmung: Sie werden bald sehr leicht, bald schwer in die Fettsäuren und die Phenylendiamine gespalten. Die Unterschiede, welche sich in dem stärkeren oder geringeren basischen Charakter geltend machen, sind durch die verschiedenartigen Gruppen am Stickstoff bedingt und ließen sich voraussehen. O. Fischer hat bei Erörterung der Konstitutionsfrage die Benzimidazololformel I bevorzugt; es muß aber doch gesagt werden, daß keine der bekannten Reaktionen in Widerspruch steht mit der anderen Auffassung (Phenylendiaminformel). Die Bildung von Nitrosoverbindungen[2]) aus Benzimidazololen, die Tatsache, daß einerseits aus symmetrischem Dimethyl-o-phenylendiamin und Ameisensäure, andererseits aus 1-Methylbenzimidazol mit Jodmethyl und Natronlauge[3]) *dieselbe* Verbindung



entsteht, setzen bei Annahme der Benzimidazololformel eine Umlagerung voraus.

Bei der Benzoylierung des 1-Phenyl-2-methylbenzimidazols entsteht neben dem Benzoesäureadditionsprodukt noch ein höher benzoylierter Körper (Schmelzpunkt 165°) und eine sirupförmige Verbindung, die bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4203 (1901). Journ. prakt. Chemie **73**, 419 (1906).

[2]) O. Fischer, Journ. prakt. Chem. **73**, 423 (1906).

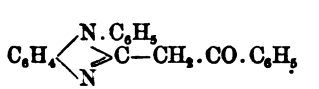
[3]) O. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 938 (1901).

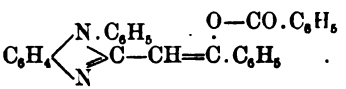
Digitized by Google

weiterer Benzoylierung in die Verbindung vom Schmelzpunkt 165° übergeht. Letztere entsteht nach der Gleichung:

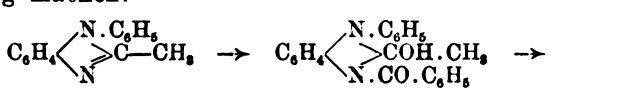
$$C_{14}H_{12}N_2 + 2C_6H_5.COCl + 2NaOH = C_{28}H_{20}O_2N_2 + 2NaCl + 2H_2O.$$

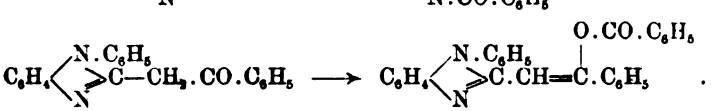
Sie spaltet schon in kalter alkoholischer Lösung eine Benzoylgruppe ab unter Bildung des 1-Phenyl-2-benzoylmethylbenzimidazols (Schmelzp. 119°) und wird aus letzterem durch Benzoylieren zurückerhalten. Die Base (Schmelzp. 119°) erweist sich in ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin usw. als Keton, enthält also die Benzoylgruppe an Kohlenstoff gebunden, gibt im Gegensatz zu ihrem Benzoylderivat (Schmelzp. 165°) eine Eisenchloridfärbung und liefert mit alkoholischem Natriumhydroxyd ein Salz, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Beide Basen werden durch Phenylhydrazin in der Kälte sofort in das nämliche Phenylhydrazon übergeführt, und es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß das Benzoylprodukt (165°) sich von dem Enol (119°) folgendermaßen ableitet:





Über die Reaktion kann man sich folgende Vorstellung machen:





Experimenteller Teil.

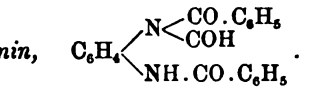
(Von *L. Wolff, R. Grün* und *F. Kolasius.*)

Zur Benzoylierung wurden die Benzimidazole in 10prozentiger Natronlauge (4 oder 6 Mol.) gelöst oder aufgeschlemmt und mit 2 oder 4 Mol. Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt, das in ein oder zwei Portionen zugegeben war.

Digitized by Google

Das abgeschiedene Produkt erwies sich stets als ein Gemenge, aus dem mit Äther die Monobenzoylderivate nebst öligen Substanzen extrahiert wurden, während der ungelöste Teil an Chloroform die Acylphenylendiamine abgab. Zurück blieb Dibenzoyl-o-phenylendiamin, das durch Schmelzpunkt (etwa 300°) und bisweilen durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert wurde. Die erhaltenen Acylphenylendiamine lösen sich meist in konz. Salzsäure und werden durch Wasser gefällt.

1. Versuche mit Benzimidazol.

Formyldibenzoyl-o-phenylendiamin,  .

Dem Reaktionsprodukt konnte mittelst Äther etwas Benzoesäure und sehr wenig Benzoylbenzimidazol (Schmelzpunkt 92°), dann mittelst Chloroform das Formyldibenzoylphenylendiamin entzogen worden, während Dibenzoylphenylendiamin ungelöst blieb. Das Formylprodukt krystallisiert aus Chloroform-Ligroin in Nadeln, die bei 155—156° schmelzen.

0,1410 g gaben 0,3794 CO_2 und 0,0593 H_2O.
0,2136 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 23° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_3N_2$	Gef.
C	73,21	73,38
H	4,68	4,70
N	8,16	8,31

Die Verbindung wird schon beim Kochen mit Alkohol, leichter durch Salzsäure oder Natronlauge in Dibenzoylphenylendiamin und Ameisensäure gespalten, welch letztere an dem Verhalten ihres Silbersalzes erkannt wurde.

Beim *Erhitzen* für sich auf 180—200° entwickelt das Formylderivat Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Sublimation von Benzoesäure (Schmelzp. 121°); in dem Rückstand ließ sich mit Chloroform das Dibenzoylphenylendiamin von dem Benzoylbenzimidazol abtrennen; letzteres schmolz bei 92° und konnte durch Salzsäure oder Natronlauge in seine Komponenten zerlegt werden.

Digitized by Google

0,1516 g gaben 0,4208 CO_2 und 0,0631 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}ON_2$	Gef.
C	75,62	75,70
H	4,54	4,66

2. Benzoylierung von 2-Methylbenzimidazol.

a) *Benzoyl-2-methylbenzimidazol* wurde dem Reaktionsprodukt mittelst Äther als bald erstarrende Masse entzogen, von dem anhaftenden Öl auf Ton abgetrennt und aus warmem, verdünnten Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 86° erhalten.

0,1293 g gaben 0,3610 CO_2 und 0,0599 H_2O.
0,1336 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 14° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_2$	Gef.
C	76,27	76,13
H	5,13	5,18
N	11,9	12,15

Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Salzsäure, schwer in Ligroin und Wasser; wird durch Salzsäure oder Natronlauge leicht in die Komponenten zerlegt.

b) *Acetyldibenzoylphenylendiamin* wird dem von Äther ungelösten Anteil mit Chloroform entzogen, wobei wenig Dibenzoylphenylendiamin ungelöst bleibt. Es entsteht auch bei der Benzoylierung des Benzoylmethylbenzimidazols (Schmelzp. 86°) und krystallisiert aus heißem Benzol oder Alkohol in Prismen, die bei 154° schmelzen.

0,1390 g gaben 0,3764 CO_2 und 0,0655 H_2O.
0,1415 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	73,7	73,8
H	5,1	5,27
N	7,84	8,07

Es wird in alkoholischer Lösung durch Salzsäure oder Natronlauge in Dibenzoylphenylendiamin und Essigsäure zersetzt; dabei entsteht auch wenig Benzoesäure.

3. Benzoylierung von 2-Äthylbenzimidazol.

Die Trennung der Produkte geschah wie beim Methylbenzimidazol; auch hier entstand noch ein gelbes, nicht näher untersuchtes Öl.

Digitized by Google

a) Das *Monobenzoylprodukt* bildet farblose Tafeln (Schmelzp. 89°) aus Äther-Ligroin und wird durch Salzsäure oder Natronlauge leicht verseift.

0,1414 g gaben 0,3978 CO_2 und 0,0730 H_2O.
0,1428 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$	Gef.
C	76,74	76,72
H	5,64	5,78
N	11,22	11,19

b) *Propionyldibenzoylphenylendiamin* aus Chloroform-Ligroin, schmilzt bei 124° klar und trübt sich bei höherer Temperatur. Es wird durch Salzsäure oder Natronlauge in Dibenzoylphenylendiamin und Propionsäure verseift; dabei bildet sich auch wenig Benzoesäure.

0,1411 g gaben 0,3818 CO_2 und 0,0724 H_2O.
0,2281 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_3N_2$	Gef.
C	74,15	73,80
H	5,41	5,74
N	7,54	7,47

4. Versuche mit 1-Phenyl-2-äthylbenzimidazol.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde zunächst das *Propionylaminodiphenylamin* dargestellt durch Eintragen von 20 g o-Aminodiphenylamin in 36 g warmes Propionsäureanhydrid und Entfernen der Säure im Vakuum über Kalk. Die mit Wasser ausgewaschene Krystallmasse kommt aus warmem Alkohol in Nadeln heraus, die bei 144° schmelzen, sich in Chloroform leicht, in Äther ziemlich schwer lösen.

0,1500 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}ON_2$	Gef.
N	11,7	11,8

Es löst sich in 8 Tln. 10prozentiger Salzsäure im Laufe mehrerer Stunden auf, und Soda scheidet daraus das *1-Phenyl-2-äthylbenzimidazol* zunächst als Öl ab, das dann erstarrt und aus Äther-Ligroin in Tafeln vom Schmelzp. 45° heraus kommt; nur in Wasser und Ligroin schwer löslich.

Digitized by Google

0,1843 g gaben 0,5476 CO_2 und 0,1078 H_2O.
0,1249 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 12° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$	Gef.
C	81,1	81,03
H	6,3	6,4
N	12,6	12,8

Das in Prismen krystallisierende *salzsaure Salz* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,1557 g verloren im Vakuum 0,0107 g.
0,1999 g gaben 0,1042 AgCl.
0,1519 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}N_2Cl.H_2O$	Gef.
H_2O	6,5	6,8
Cl	12,8	12,8
N	10,17	10,37

Propionylbenzoylaminodiphenylamin, $C_6H_4\begin{cases}N<\begin{matrix}C_6H_5\\CO.C_2H_5\end{matrix}\\NH.CO.C_6H_5\end{cases}$.

Das Reaktionsprodukt, welches beim Benzoylieren von 3 g Phenyläthylbenzimidazol mit 7 g Benzoylchlorid in 50 ccm 10prozentiger Natronlauge von 50° entsteht, bildet eine halbfeste Masse, der Äther ein nicht näher untersuchtes Öl entzieht, während die Acylverbindung ungelöst bleibt. Es kommt aber auch vor, daß die Masse sich nahezu vollständig in Äther löst, der beim Stehen dann die schwer lösliche Acylverbindung abscheidet. Man gewinnt den Eindruck, daß letztere erst aus dem öligen Körper, der vielleicht das Benzimidazolol ist, durch Umlagerung entsteht.

Die Acylverbindung löst sich schwer in Äther, Ligroin und konz. Salzsäure, leicht in Chloroform und krystallisiert aus heißem Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 157°.

0,1531 g gaben 0,4292 CO_2 und 0,0840 H_2O.
0,1332 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_2N_2$	Gef.
C	76,7	76,46
H	5,86	6,13
N	8,16	8,37

Digitized by Google

Sie ist gegen Salzsäure und Natronlauge ziemlich beständig und wird von warmem alkoholischen Kali in Benzoylamidodiphenylamin[1]) (Schmelzp. 136°) und Propionsäure (neben wenig Benzoesäure) gespalten.

5. Benzoylierung von 1-Phenyl-2-methylbenzimidazol.

Je 6 g der Base[2]) wurden in 80 ccm 10 prozentiger Natronlauge von 50—60° suspendiert und mit 12 g Benzoylchlorid geschüttelt. Der abgeschiedenen, mit Wasser gewaschenen, halbfesten Masse läßt sich mit Äther ein dickes Öl entziehen, das nach Abtreibung des Äthers bei wiederholter Benzoylierung noch weitere Mengen des in Äther schwer löslichen Produktes gibt, wobei das Öl fast vollkommen verschwindet. Das krystallinische Produkt kann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus 2 Tln. heißem Benzol in das Acetylbenzoyldiphenylamin (Schmelzp. 123°) und ein schwerer lösliches Benzoylprodukt (Schmelzp. 165°) zerlegt werden.

a) *Acetylbenzoylamidodiphenylamin*, $C_6H_4\begin{cases} N<\begin{matrix}C_6H_5\\CO.CH_3\end{matrix} \\ NH.CO.C_6H_5 \end{cases}$.

Diese, mittelst Benzol von ihrem Begleiter abgetrennte Verbindung schmilzt anfänglich bei 100—110° unter Gasentwicklung und wird durch weitere Reinigung mit heißem verdünnten Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 122° erhalten. Ausbeute 4 g aus 18 g der Base.

0,1461 g gaben 0,4075 CO_2 und 0,0753 H_2O.
0,1523 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 22° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	76,3	76,1
H	5,5	5,7
N	8,5	8,4

Schwer löslich in Äther, Ligroin und verdünnter Salzsäure, etwas leichter in konz. Salzsäure; wird durch heiße

[1]) Diese Annalen **394**, 67 (1912).
[2]) Diese Annalen **394**, 65 (1912).

Digitized by Google

alkoholische Natronlauge in Essigsäure und Benzoylamidodiphenylamin[1]) (Schmelzp. 136°) gespalten.

b) *Verbindung* $C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_5}_{N}\rangle C-CH=C(O-CO.C_6H_5).C_6H_5$? Schmp. 165°.

Sie krystallisiert aus 4 Tln. heißem Benzol in Nadeln (Schmelzp. 165°), die sich in Chloroform leicht, in Äther, verdünnter Salzsäure oder Natronlauge schwer lösen. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridfärbung.

0,1221 g gaben 0,3620 CO_2 und 0,0537 H_2O.
0,1388 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{20}O_2N_2$	Gef.
C	80,77	80,86
H	4,8	4,9
N	6,7	6,77

Sie ist dadurch ausgezeichnet, daß sie schon in kalter, rascher in heißer alkoholischer Lösung eine Benzoylgruppe abspaltet unter Bildung des Phenylbenzoylmethylbenzimidazols; diese Spaltung kann auch durch die 30fache Menge 20prozentiger heißer Salzsäure bewirkt werden, wobei Benzoylchlorid entweicht und die zunächst ölig werdende Substanz sich löst. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat (Schmelzp. 240—245°) ab, aus dem Natronlauge das im folgenden beschriebene Benzimidazol in Freiheit setzt.

c) *Phenylbenzoylmethylbenzimidazol*, $C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_5}_{N}\rangle C-CH_2.CO.C_6H_5$.

Es krystallisiert beim langsamen Verdunsten seiner ätherischen Lösung in großen Tafeln oder Prismen (Schmelzp. 119°), löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0,1726 g gaben 0,5121 CO_2 und 0,0804 H_2O.
0,2000 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 12° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2$	Gef.
C	80,77	80,92
H	5,17	5,1
N	9,0	9,12

[1]) Diese Annalen **394**, 67 (1912).

Digitized by Google

Als ein zur Enolisierung neigendes Keton gibt es in alkoholischer Lösung eine grüne Eisenchloridreaktion und wird in alkoholischer Suspension auf Zusatz von Natriumhydroxyd in ein krystallinisches Salz übergeführt, das mit Wasser hydrolytisch zerfällt.

Bei der Benzoylierung liefert es das vorbeschriebene Benzoylprodukt vom Schmelzp. 165° in nicht guter Ausbeute zurück.

Salzsaures Salz. Die Verbindung wird in Berührung mit Salzsäure ölig und erstarrt dann zu dem in Salzsäure und Benzol schwer löslichen, in Chloroform leicht löslichen Salz. Dicke Prismen, die bei 240—245° unter Gasentwicklung schmelzen und durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

0,1313 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei 16° und 754 mm Druck.
0,1449 g „ 0,0587 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2.HCl$	Gef.
N	8,05	8,04
Cl	10,17	10,02

Semicarbazon. Es fällt aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat und Soda aus und krystallisiert aus heißem Chloroform, dem man etwas Alkohol zusetzt, in farblosen Prismen (Schmelzpunkt 202°) aus. In Äther und Alkohol schwer löslich.

0,1383 g gaben 0,3612 CO_2 und 0,0675 H_2O.
0,1388 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{19}ON_5$	Gef.
C	71,5	71,23
H	5,2	5,45
N	19,0	19,0

Es gibt keine Eisenchloridreaktion und wird durch konz. Salzsäure, welche die Verbindung leicht löst, in die Komponenten gespalten.

Phenylhydrazon. Es scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Phenylhydrazin aus und kann auch mittelst Phenylhydrazin aus dem eben beschriebenen Benzoylprodukt vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 165° erhalten werden; in letzterem Falle entsteht nebenbei Benzoylphenylhydrazin (Schmelzp. 168°). Das Phenylhydrazon löst sich ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Alkohol und krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in farblosen Prismen, die bei 164° schmelzen.

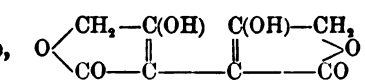
0,1440 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{22}N_4$	Gef.
N	14,0	14,17

In konz. Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe und wird in die Komponenten gespalten.

III. Über Abkömmlinge der Tetronsäure;

von *L. Wolff.*

I. Bistetronsäure,  .

(Mitbearbeitet von *H. Junker.*)

Das Auftreten dieser Säure habe ich bei verschiedenen Versuchen beobachtet, bei denen Bromtetronsäure und Tetronsäure in Wechselwirkung treten konnten, so z. B. bei der Überführung von Bromtetronsäure in Tetronsäure mittelst Natriumamalgam. Die Umsetzung beider Säuren nach der Gleichung

$$C_4H_4O_3 + C_4H_3O_3Br = C_8H_8O_6 + HBr$$

ließ sich erst auf einem kleinen Umweg erreichen, als an Stelle fertig gebildeter Tetronsäure *nascierende* Tetronsäure zur Verwendung kam. Hierzu eignet sich besonders die Propylidenbistetronsäure[1]), welche sich leicht aus Tetronsäure und Aceton bildet und beim Erwärmen

[1]) Diese Annalen **315**, 154 (1901).

Digitized by Google

mit Wasser in die Komponenten zerfällt. Die Bistetronsäure entsteht auch beim Erhitzen von γ-Dibromdiacetbernsteinsäureester nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{16}O_6Br_2 = C_8H_6O_6 + 2\,C_2H_5Br,$$

hieraus ergibt sich ihre Konstitution.

Darstellung. Zu der kochenden Lösung von 9 g Bromtetronsäure in 50 g Wasser gibt man in Portionen 6 g fein gepulverte Propylidenbistetronsäure nebst 2 g calcinierter Soda, läßt noch kurze Zeit kochen und setzt etwas Salzsäure hinzu. Die ausgeschiedene Säure (4 g) wird zur Reinigung mit Sodalösung unter Zusatz von Tierkohle gekocht und mit Salzsäure daraus ausgefällt.

0,1880 g gaben 0,3326 CO_2 und 0,0526 H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_6$	Gef.
C	48,48	48,25
H	3,0	3,10

0,1700 g brauchten zur Neutralisation 17,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; ber. für die zweibasische Säure 17,2 ccm.

Die Säure bildet ein weißes, feinkrystallinisches, schwer lösliches Pulver vom Schmelzp. 235° und gibt mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung eine blaue, in Alkohol eine grüne Färbung. Das in Wasser lösliche *Calciumsalz*, $C_8H_4O_6Ca.1^1/_2H_2O$, krystallisiert in Nadeln, das Silbersalz scheidet beim Erwärmen mit Wasser Silber aus. Überschüssiges Brom führt sie in Dibromtetronsäure und eine bei 89° schmelzende Substanz über.

Das *Monoanilid* entsteht beim Kochen der Bistetronsäure mit der dreifachen Menge Anilin und krystallisiert aus Chloroform in Blättchen vom Schmelzp. 216°.

0,1757 g gaben 0,3955 CO_2 und 0,0628 H_2O.
0,2072 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_5N$	Gef.
C	61,53	61,4
H	4,03	3,97
N	5,13	5,22

Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Soda, gibt eine grüne Eisenchloridfärbung und wird durch kochende Salzsäure zu Bistetronsäure verseift.

Digitized by Google

Dibenzoylbistetronsäure, mittelst Benzoylchlorid in Sodalösung gewonnen, ist in Äther schwer löslich und krystallisiert aus Chloroform-Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 215°.

0,1778 g gaben 0,4222 CO_2 und 0,0564 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_6$	Gef.
C	65,0	64,76
H	3,45	3,52

Unlöslich in Natronlauge, gibt keine Eisenchloridfärbung und läßt sich in die Komponenten spalten.

Dibromdiacetbernsteinsäureester. 20 g Diacetbernsteinsäureester wurden mit 14 g Brom in Chloroform versetzt, dann mit Eiswasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

0,2469 g gaben 0,3169 CO_2 und 0,0938 H_2O.
0,2151 g „ 0,1918 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_6Br_2$	Gef.
C	34,62	35,0
H	3,85	4,22
Br	38,46	37,94

Der Ester bildet ein dickes, schwach gelblich gefärbtes Öl, das rote Eisenchloridreaktion zeigt. Durch einstündiges Erhitzen von 20 g Ester auf 150—160° wurden 3,5 g reine Bistetronsäure (Schmelzp. 235°) erhalten.

0,1677 g gaben 0,2991 CO_2 und 0,0458 H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_6$	Gef.
C	48,48	48,64
H	3,0	3,0

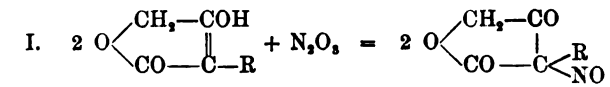
α-Alkyltetronsäuren und salpetrige Säure.

(Mitbearbeitet von *W. Herold.*)

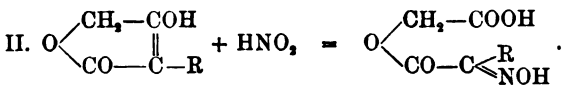
In einer früheren Abhandlung[1]) wurde mitgeteilt, daß Salpetrigsäureanhydrid bei *Abwesenheit von Wasser* die α-Methyltetronsäure in die Nitrosoverbindung überführt:

[1]) Diese Annalen 288, 7 (1895).

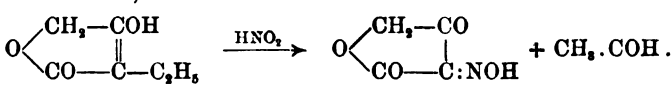
Digitized by Google



während bei Gegenwart von Wasser (mit Natriumnitritlösung) unter Aufspaltung des Ringes das Oxim entsteht:



Diese Umsetzungen gelten für α-Alkyltetronsäuren allgemein. Neben der Reaktion (II) verläuft nun in wäßriger Lösung eine dritte, wenn die Alkylgruppe mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, so bei der Äthyl-, der Propyl- oder Benzyltetronsäure; es tritt dann dies Alkyl in Form von Aldehyd aus unter Bildung von Oximidotetronsäure [1]):



Damit sind die Beziehungen der Tetronsäure zu ihrem α-Homologen auch experimentell nachgewiesen.

1. *Versuche mit Äthyltetronsäure.*

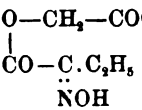
Beim Eintragen der Säure in eine konz. wäßrige Natriumnitritlösung tritt der Geruch nach Aldehyd unverkennbar auf, während die Flüssigkeit die violette Farbe des Natriumsalzes der Oximidotetronsäure annimmt. Die Ausbeute an letzterer hängt sehr von den Versuchsbedingungen ab und kann bis 65 Proz. der Theorie betragen, wenn man in die heiße, mit wenig Salzsäure versetzte Lösung der Äthyltetronsäure Natriumnitrit gibt. Zur Identifizierung der *Oximidotetronsäure* wurde sie sowohl mit Hydroxylamin in das Dioximidobutyrolacton (Schmelzp. 178°; gef. N 19,6, ber. 19,4) als auch durch Oxydation in Nitrotetronsäure (Schmelzpunkt 184°) übergeführt.

Daneben entsteht noch die

[1]) Diese Annalen **291**, 244 (1896).

Digitized by Google

Oximidobutyro-glykolsäure,



welche beim Ansäuern der violetten Lösung ausfällt und aus heißem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° krystallisiert.

0,2375 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0223 g und gaben 0,3214 CO_2 und 0,0984 H_2O.

0,2467 g, lufttrocken, gaben 15,9 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_9O_5N + H_2O$	Ber. für $C_6H_9O_5N$	Gef.
H_2O	9,33	—	9,38
C	—	41,14	40,74
H	—	5,14	5,06
N	7,25	—	7,3

Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser; in konz. Salpetersäure mit blauer Farbe. Durch heiße Sodalösung wird sie in α-Oximidobuttersäure (Schmelzp. 154°), durch Ammoniak in Oximidobuttersäureamid (Schmelzp. 136°) übergeführt.

2. *Versuche mit α-Benzyltetronsäure*[1]) (Schmelzp. 169°).

Wenn man die Säure in warme Natriumnitritlösung einträgt, so färbt sich diese violett und der Geruch nach Benzaldehyd tritt auf. Beim Ansäuern fällt die *Phenyloximidopropioglykolsäure*, $C_6H_5.CH_2.C(NOH).COO—CH_2.COOH$, aus und wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser von Benzyltetronsäure abgetrennt. Schmelzpunkt 146°.

0,2654 g gaben 0,5405 CO_2 und 0,112 H_2O.

0,2444 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 12° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_5N$	Gef.
C	55,69	55,54
H	4,64	4,65
N	5,91	6,1

[1]) Ihr Anilid bildet weiße Tafeln und schmilzt bei 114°. Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N$: N 5,28; gef. 5,04.

Digitized by Google

Sie löst sich in konz. Salpetersäure mit blauer Farbe auf, wird durch heiße Natronlauge in Phenyloximidopropionsäure[1]) (Zersetzungspunkt etwa 167°), durch Ammoniak in das *Amid der Phenyloximidopropionsäure* übergeführt. Letzteres krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 147°.

0,0945 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 10° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_2$	Gef.
N	15,75	15,83

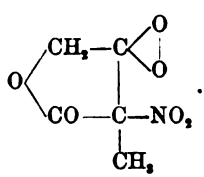
Verhalten der α-Methyltetronsäure gegen Salpetersäure.

Während die Tetronsäure mit Salpetersäure in glatter Reaktion die Nitrotetronsäure liefert, wird die Methyltetronsäure nach der Gleichung

$$C_5H_6O_3 + HNO_3 + O = C_5H_5O_6N + H_2O$$

in eine neutrale, farblose Verbindung übergeführt, die oxydierende Eigenschaften hat und durch Wasser, Säuren oder Basen so weitgehend zersetzt wird, daß die Spaltprodukte keinen Anhalt für die Konstitution gewähren. Auch ihre Bildung aus α-Nitrosomethyltetronsäure mittelst Salpetersäure gibt keinen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse der Nitro- oder Nitrosogruppe, da α-Nitrosomethyltetronsäure mit Säuren die Tetronsäure zurückbildet. Aus ihrer Überführbarkeit in Diacetyl läßt sich nur entnehmen, daß die Veränderung an dem α- oder β-Kohlenstoffatom des Ringes stattfindet.

Mit den Versuchsresultaten in Einklang steht die Formel:



Darstellung. In 20 g mit Eis gekühlte, absolute Salpetersäure trägt man 5 g Methyltetronsäure in kleinen Portionen ein und gießt die Lösung alsbald in die vier-

[1]) Erlenmeyer jun., diese Annalen 271, 167 (1892).

Digitized by Google

fache Menge Eiswasser. Die von Pseudonitrol blaugefärbte Flüssigkeit wird von der ausgeschiedenen Nitrosomethyltetronsäure abfiltriert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Durch Umkrystallisieren aus Äther oder Chloroform-Ligroin läßt sich die Verbindung von beigemengter Oximidopropioglykolsäure trennen. Die Ausbeute beträgt nur 1 g.

Wegen der großen Zersetzlichkeit der Substanz bei erhöhter Temperatur muß die Analyse sehr sorgfältig ausgeführt werden; andernfalls erhält man leicht zu hohe Werte.

0,2180 g gaben 0,2746 CO_2 und 0,0609 H_2O.
0,2781 g verloren im Vakuum 0,0836 g (nicht konstant) und gaben 0,2471 CO_2 und 0,0522 H_2O.
0,2089 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 14° uud 752 mm Druck.
0,4450 g „ in 20,1 Benzol 0,668° Depression.
0,2131 g „ „ 23,0 „ 0,365° „ .

	Ber. für $C_5H_5O_6N$	Gef.	
C	34,29	34,35	34,64
H	2,86	3,1	3,0
N	8,0	8,12	
M	175	162	151

Die Verbindung bildet weiße, glänzende Tafeln, die bei 68° schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur unter Bildung roter Stickstoffoxyddämpfe sehr lebhaft zersetzen. Sie löst sich schwer in Äther, sehr schwer in Wasser und Ligroin, leicht in Chloroform und konz. Salpetersäure und wird aus letzterer durch Wasser unverändert gefällt. Sie zeigt weder Eisenchloridfärbung noch Liebermannsche Reaktion, verflüchtigt sich leicht im Vakuum oder mit Wasserdämpfen; ihr Dampf reizt zum Niesen. In wäßriger Lösung oxydiert sie Ferrosalze, Jodkalium oder Schwefelwasserstoff und wird durch kochendes Wasser in Diacetyl, Blausäure, Kohlensäure und Salpetersäure zersetzt. Von Natronlauge oder Ammoniak wird sie langsam aufgenommen unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung von Brenztraubensäure und anderen Produkten. In etwas besserer Aus-

Digitized by Google

beute wird die Verbindung erhalten, wenn man die Lösung von α-Nitrosomethyltetronsäure in 5 Tln. absoluter Salpetersäure, nach dreistündigem Stehen, in Eiswasser gießt und nach der Filtration mit Chloroform ausschüttelt.

Analog verhält sich die *α-Nitrosoäthyltetronsäure*, welche aus Äthyltetronsäure mittelst Salpetrigsäureanhydrid bei Gegenwart von Eisessig gewonnen wird und bei 127° unter Zersetzung schmilzt (ber. für $C_6H_7O_4N$: N 8,92; gef. 9,23). Sie gibt mit absoluter Salpetersäure die bei 43° schmelzende Verbindung $C_6H_7NO_6$. Farblose Nadeln aus Chloroform-Ligroin.

0,1683 g gaben 0,2375 CO_2 und 0,0629 H_2O.
0,1449 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 13° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_7O_6N$	Gef.
C	38,1	38,46
H	3,7	4,0
N	7,4	7,6

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.

Untersuchungen in der Anthrachinonreihe. I. Über Halogen-2-aminoanthrachinone;

von *Walter Junghans.*

(Eingelaufen am 19. Juni 1913.)

Behandelt man 2-Acetaminoanthrachinon mit Chlor, so bildet sich nach den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) das 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon. Daß dem Produkt diese Konstitution zukommt, geht daraus hervor, daß es durch Behandeln mit p-Toluol-

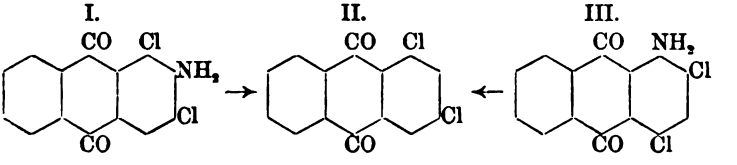
[1]) D. R.-P. 199758.

Digitized by Google

sulfamid, nach der von F. Ullmann und O. Fodor[1]) aufgefundenen Reaktion, in 1-p-Toluolsulfamino-2-acetaminoanthrachinon übergeht, das beim Verseifen *1,2-Diaminoanthrachinon* liefert. Dieses erwies sich als völlig identisch mit dem von F. Ullmann und R. Medenwald[2]) hergestellten Produkt.

Behandelt man das 2-Aminoanthrachinon mit den verschiedenartigsten Chlorierungsmitteln, wie z. B. Chlor, Natriumchlorat, Natriumbichromat oder Chlorkalk und Salzsäure, so entsteht Dichloraminoanthrachinon (Formel I).

Daß dieser Verbindung nachstehende Konstitution zukommt, wurde in erster Linie aus der Analogie mit dem bekannten Dibromderivat geschlossen. Des ferneren wurde durch Entamidierung ein Dichloranthrachinon (Formel II) erhalten, das sich als identisch erwies mit



einem aus 1-Amino-2,4-dichloranthrachinon (Formel III) mittelst derselben Reaktion hergestellten Produkt. Bei der Acetylierung entsteht ein Diacetylderivat; bei der Benzoylierung wurde eine Monobenzoylverbindung erhalten.

Im Anschluß daran wurde die *Bromierung* des *2-Aminoanthrachinons* eingehend studiert. Nach R. Scholl[3]) erhält man durch Behandeln einer wäßrigen Suspension von 2-Aminoanthrachinon mit überschüssigem Brom direkt das 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon. Im D. R.-P. Nr. 253683 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning findet sich die Angabe, daß bei der Behandlung des 2-Aminoanthrachinons mit der berechneten Menge Brom

[1]) Diese Annalen **380**, 319 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1806 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1701 (1911).

Digitized by Google

in essigsaurer Suspension kein einheitliches Produkt erhalten werden kann. Diese letztere Angabe ist jedoch, wie ich gefunden habe, unzutreffend. Es hat sich gezeigt, daß bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Brom und 2-Aminoanthrachinon sowohl in Gegenwart von Eisessig, als auch von Nitrobenzol die Einführung von nur einem Bromatom gelingt. Man erhält direkt das bromwasserstoffsaure Salz des 3-Brom-2-aminoanthrachinons. Die Konstitution dieser Verbindung wurde auf zweierlei Weise bewiesen. Durch Entamidierung entsteht daraus das bekannte 2-Bromanthrachinon; durch Behandeln mit Kaliumthiobenzoat wird ein Thiazolderivat (s. die 3. Abhandlung) erhalten. Daraus geht sowohl die von vornherein zu erwartende o-Stellung der Substituenten zueinander, als auch insbesondere die 3-Stellung des Broms hervor. Beim Acetylieren und Benzoylieren tritt nur eine Acylgruppe in das Molekül ein.

Behandelt man 2-Amino-anthrachinon in siedender, essigsaurer Lösung mit einem Überschuß von Brom, so entsteht zunächst das bekannte Dibromaminoanthrachinon. Setzt man das Kochen längere Zeit fort, so bildet sich merkwürdigerweise das 3-Brom-2-aminoanthrachinon. Dasselbe Resultat erhält man durch längeres Erhitzen einer Suspension von Dibromaminoanthrachinon in Eisessig bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure. Wie aus den nachfolgenden Arbeiten hervorgeht, ist das bei dieser Reaktion eliminierte 1-ständige Bromatom im Dibromaminoanthrachinon äußerst labil. Der Abbau der Dibrom- zur Monobromverbindung scheint nur dann zu erfolgen, wenn eine Substanz vorhanden ist, die das Brom aufnehmen bzw. gegen Wasserstoff austauschen kann, im oben zitierten Falle die Essigsäure. Denn beim Erhitzen von Dibromaminoanthrachinon mit verdünnter Schwefelsäure bleibt dieses auch bei tagelangem Kochen unverändert, während beim Erhitzen mit Anilin, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, sich 3-Brom-2-aminoanthrachinon bildet.

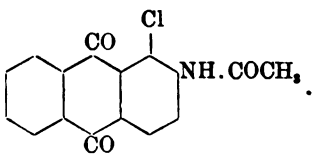
Digitized by Google

Experimenteller Teil.

1. Über 1-Chlor-2-aminoanthrachinon.

Diese Verbindung wurde aus 2-Acetaminoanthrachinon im wesentlichen nach dem D. R.-P. Nr. 199758 der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellt.

1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon,



20 g 2-Aminoanthrachinon wurden in einem Gemisch von 30 ccm Eisessig und 30 ccm Acetanhydrid gelöst und rückfließend zum Sieden erhitzt. Es schieden sich allmählich gelbgrüne Krystalle ab, die bald die Masse breiartig erfüllten. Nach Verlauf einer Stunde wurden durch den Kühler 30 ccm Wasser in kleinen Anteilen zugegeben, um das überschüssige Anhydrid zu zerstören. Das Reaktionsprodukt wurde dann in einen Weithalskolben gespült, mit Eisessig auf 300 ccm aufgefüllt und 20 g entwässertes Natriumacetat zugegeben. Bei Wasserbadtemperatur wurde Chlor eingeleitet, das aus 20 g Kaliumpermanganat und 130 ccm Salzsäure entwickelt wurde. Hierbei trat fast vollständige Lösung ein, und beim Erkalten gestand das Reaktionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei von gelblich gefärbten Nädelchen, die abgesaugt und mit Wasser ausgekocht wurden (21 g = 78,5 Proz. der Theorie). Sie schmolzen bei 241° und erwiesen sich als reines Chloracetaminoanthrachinon. Durch Krystallisation aus der 25 fachen Menge Eisessig oder Alkohol wurden schwach gelbe, lange, verfilzte Nadeln erhalten, vom Schmelzp. 241—242° korr.

0,1758 g gaben 0,0823 g AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_2NCl$ (299)	Gef.
Cl 11,69	11,58

Digitized by Google

Das 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon ist in Äther unlöslich. Eisessig, Aceton, Alkohol und die aromatischen Kohlenwasserstoffe lösen es besonders in der Wärme sehr gut. Sehr leicht wird es von Nitrobenzol und Pyridin aufgenommen. Die Lösungen sind gelb gefärbt.

Die *Verseifung des Acetylderivates* wurde sowohl mit a) konz. Schwefelsäure, als auch mit b) wäßriger Alkalilauge ausgeführt.

a) 3 g 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon wurden in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in etwa 200 ccm Eiswasser gegossen, wobei sich das Amin in orangefarbenen Flocken ausschied, die durch kurzes Aufkochen krystallinisch wurden. Es wurden 2,6 g, das sind 100 Proz. der Theorie, vom Schmelzp. 230—232° erhalten.

b) 1 g 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon wurde mit 3 g Ätzkali und 60 ccm Wasser 2 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt, wobei die Masse sich bald orange färbte. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,85 g, das sind 98,9 Proz., vom Schmelzp. 236°.

Die alkalische Mutterlauge war violett gefärbt. Auf Zusatz von Säure schieden sich orangefarbene Flocken ab, deren Menge jedoch zu gering war, um nachzuweisen, daß es sich wirklich um 1-Oxy-2-aminoanthrachinon handelte. Versuche mit konz. Lauge unter Zusatz von Kupfer- und Silbersalzen lieferten ebenfalls keine nennenswerten Mengen des alkalilöslichen Nebenproduktes.

Aus Toluol wurde das Chloraminoanthrachinon in orangefarbenen feinen Nadeln, aus Xylol in rotbraunen Blättchen erhalten, die einen Schmelzp. von 237° zeigten.

0,1371 g gaben 0,3284 CO_2 und 0,0396 H_2O.

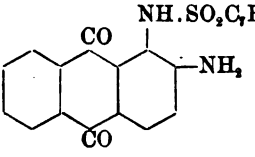
Ber. für $C_{14}H_6O_2NCl$ (257,5)		Gef.
C	65,24	65,31
H	3,11	3,23

Der Körper ist in Äther und Alkohol selbst in der

Digitized by Google

Wärme sehr schwer löslich; etwas besser in Aceton. Mit gelber Farbe löst er sich in Benzol, Toluol und Xylol, schwer bei gewöhnlicher, leicht bei erhöhter Temperatur. Die Lösung in Eisessig, der besonders in der Hitze viel von der Substanz aufnimmt, ist orange. Nitrobenzol, Pyridin, Anlin lösen sehr leicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot gefärbt und wird beim Erwärmen blaurot. Vorsichtiger Wasserzusatz fällt zuerst das farblose Sulfat; mehr Wasser scheidet orangegelbe Flocken von Chloraminoanthrachinon ab.

1-p-Toluolsulfamino-2-aminoanthrachinon,



2,6 g 1-Chlor-2-aminoanthrachinon wurden mit 1,8 g p-Toluolsulfamid, 1 g entwässertem Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat in 26 ccm Amylalkohol gelöst und 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erwärmt. Die rotbraune Lösung färbte sich allmählich dunkler, und es schieden sich kleine Krystalle von Kaliumchlorid ab. Der Amylalkohol wurde mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand (3 g) wurde erschöpfend mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei das Toluolsulfdiamin mit roter Farbe in Lösung ging. Aus dem Filtrat schied es sich nach dem Ansäuern in orangefarbenen Flocken aus und wurde nach kurzem Aufkochen abgesaugt. 1,8 g, das sind 47,4 Proz. der Theorie, Schmelzp. 220°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig und Xylol stieg der Schmelzp. auf 239° korr.; es wurden 1,2 g (= 31,6 Proz.) reines Toluolsulfdiaminoanthrachinon in Gestalt glänzender, gelbroter Blättchen gewonnen. Der beim Behandeln mit Alkali verbleibende Rückstand wog 1,2 g und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Wurde die Umsetzung in Nitrobenzol vorgenommen,

Digitized by Google

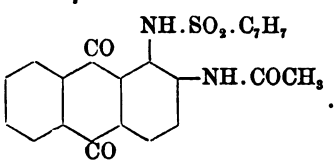
so war die relative Ausbeute etwas höher, indem aus 3 g Ausgangsmaterial 2,6 g Rohprodukt und daraus 1,5 g reines Toluolsulfdiamin erhalten wurden. Jedoch war der in Alkali unlösliche Rückstand sehr unrein.

0,1513 g gaben 9,1 ccm Stickgas bei 23° und 766 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{16}O_4SN_2$ (392)	Gef.
N 7,14	6,99

Der Körper ist in Äther auch in der Wärme sehr schwer löslich, etwas besser in Alkohol und Aceton. Ziemlich leicht löst er sich in Eisessig und den aromatischen Kohlenwasserstoffen; sehr leicht in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin. Die Lösungsfarbe ist gelbrot bis rot. Verdünnte Alkalien lösen das Toluolsulfdiamin mit roter Farbe. Konz. Schwefelsäure nimmt die Substanz mit gelber Farbe auf, die beim Erwärmen in Violett umschlägt. Wasser fällt daraus das Diaminoanthrachinon.

1-p-Toluolsulf-2-acet-diaminoanthrachinon,



Anstatt des Chloraminoanthrachinons läßt sich direkt das Chloracetaminoanthrachinon mit p-Toluolsulfamid umsetzen. Jedoch geht auch hier die Reaktion nicht zu Ende. Immer läßt sich Ausgangsmaterial wiedergewinnen.

3 g 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon wurden mit 2 g p-Toluolsulfamid, 1,2 g wasserfreiem Kaliumacetat und wenig Kupferacetat in 30 ccm Amylalkohol 3 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Farbe der Lösung geht in Braun über. Der Amylalkohol wurde mit Wasserdampf destilliert und der feuchte Rückstand mit verdünntem Alkali ausgezogen, wobei 1 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückblieb. Die rote alkalische Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure unter

Digitized by Google

Entfärbung gelbe Flocken aus, die nach kurzem Aufkochen abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 2 g, das sind 46,5 Proz. oder mit Berücksichtigung des regenerierten Ausgangsmaterials 70 Proz. der Theorie, Schmelzp. 190°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde der Körper in langen, glänzenden, rosettenförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 207° (korr.) erhalten (1,8 g).

0,1364 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 21° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{18}O_5N_2S$ (433)	Gef.
N	6,47	6,51

Die Substanz ist in Äther sehr schwer löslich, wenig mehr in Alkohol und Aceton. Etwas besser löst sie sich in Eisessig, Benzol und Xylol mit gelber Farbe. Nitrobenzol, Pyridin und Anilin lösen äußerst leicht mit gelbroter bis roter Farbe. Aus Pyridin fällt wenig Wasser orangefarbene Flocken, die sich mit viel Wasser gelb färben. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Erwärmen oder längeren Stehen bei Zimmertemperatur schlägt sie in Violett um. Auf Zusatz von viel Wasser fällt das *1,2-Diaminoanthrachinon*[1]) aus.

2. Über 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon.

Für die Darstellung kleiner Mengen erwies sich das Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Aminoanthrachinon in Eisessig oder Nitrobenzol zweckmäßig. Im großen wird man bequemer und billiger von einer salzsauren Suspension des Amins ausgehen und Oxydationsmittel eintragen.

a) *Durch Einleiten von Chlor.* 10 g 2-Aminoanthrachinon wurden in 100 ccm Eisessig suspendiert und unter langsamem Anwärmen in mäßigem Strome Chlor eingeleitet, das aus 7 g Kaliumpermanganat und 50 ccm Salzsäure hergestellt wurde. Allmählich ging alles mit hellroter Farbe in Lösung und erst gegen Ende schied

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1806 (1913).

Digitized by Google

sich ein dicker gelbbrauner Krystallbrei ab. Es wurde kurze Zeit aufgekocht, um die Salzsäure vollständig zu verjagen, und nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen. Es wurden 10 g gelbbrauner, verfilzter Nadeln vom Schmelzp. 226° erhalten. Aus der Mutterlauge wurden noch 3 g vom Schmelzpunkt 213—216° gewonnen, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig 1,8 g vom Schmelzp. 224° lieferten. Die Gesamtausbeute betrug also 11,8 g, das sind 90,1 Proz. der Theorie. Durch Umlösen aus Eisessig wurden schöne, glänzende, gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 231° korr. erhalten.

0,1652 g gaben 0,1615 AgCl.
0,1555 g „ 6,3 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_7O_2NCl_2$ (292)	Gef.
Cl 24,32	24,18
N 4,79	4,78

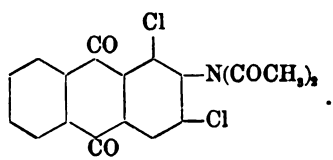
In Äther, Alkohol, Aceton ist das 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon auch beim Erwärmen sehr schwer löslich, etwas besser in Benzol und Toluol. Eisessig und Xylol lösen, besonders beim Kochen, größere Mengen mit gelbbrauner Farbe. Sehr leicht wird es von Nitrobenzol, Pyridin und Anilin in der Siedehitze aufgenommen. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbstichig roter Farbe; wenig Wasser fällt ein farbloses, seidenglänzendes Sulfat, viel Wasser orangegelbe Flocken der Base.

b) *Mittelst Salzsäure mit Kaliumchlorat.* 5 g 2-Aminoanthrachinon wurden in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 90 ccm Salzsäure in der Wärme gelöst und unter Schütteln erkalten lassen. Bei Zimmertemperatur wurden 3 g feingepulvertes Kaliumchlorat in kleinen Portionen derart eingetragen, daß jedesmal der Kolben rasch verschlossen und kräftig geschüttelt wurde, bis alles Chlor aufgebraucht war. Es wurde dabei jede Temperaturerhöhung nach Möglichkeit vermieden. Das grau ausgefallene Chlorhydrat des 2-Aminoanthrachinons färbt sich nach den ersten Zusätzen von Kaliumchlorat

Digitized by Google

gelbbraun. Der Kolben blieb über Nacht verschlossen stehen. Das Reaktionsgemisch wurde dann scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Alkalilauge ausgekocht, wobei nur wenig in Lösung ging. Nach dieser Methode wurde eine Ausbeute erreicht von 5,6 g, das sind 85,6 Proz. der Theorie. Schmelzp. 224°.

1,3-Dichlordiacetyl-2-aminoanthrachinon,



Analog dem Dibromaminoanthrachinon entsteht auch aus dem Dichloraminoanthrachinon beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat. 3 g 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon wurden mit 18 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten gestand das Reaktionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei. Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 3,2 g, das sind 82,8 Proz. der Theorie, Schmelzp. 192°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde das Produkt in Gestalt silberglänzender Krystallblättchen erhalten vom Schmp. 199° korr.

0,1794 g gaben 0,1370 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_4NCl_2$ (376)	Gef.
Cl	18,86	18,89

Das Diacetylderivat ist in Äther schwer löslich, etwas besser in warmem Alkohol. Leicht löst es sich, besonders beim Kochen, in Aceton, Eisessig, Benzol mit gelber Farbe. Nitrobenzol, Anilin und Pyridin lösen es sehr leicht. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit gelbroter Farbe auf, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Wasser scheidet daraus orangegelbe Flocken von Dichloraminoanthrachinon ab.

Digitized by Google

1,3-Dichlorbenzoyl-2-aminoanthrachinon.

2 g Dichloraminoanthrachinon wurden mit 2 g Benzoylchlorid und 10 ccm Nitrobenzol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entwich Salzsäure. Nach dem Erkalten wurden 2,2 g (80,8 Proz. der Theorie) graugrüne Krystalle abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Sie zeigten den Schmelzp. 220°. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wurden schwach gelbliche, glänzende Nadeln gewonnen vom Schmelzp. 227° korr.

0,1781 g gaben 0,4143 CO_2 und 0,0454 H_2O.
0,1416 g „ 0,1017 AgCl.

Ber. für $C_{21}H_{11}O_3NCl_2$ (396)	Gef.
C 63,64	63,44
H 2,78	2,81
Cl 17,91	17,77

Die Benzoylverbindung ist in Äther und Alkohol in der Wärme spurenweise löslich, besser in Aceton und Eisessig. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Hitze leicht in Benzol und Toluol; in Nitrobenzol und Pyridin geht sie sehr leicht in Lösung. Konz. Schwefelsäure nimmt den Körper mit gelber Farbe auf, die beim Erwärmen in Rot umschlägt. Wasser fällt daraus Dichloraminoanthrachinon.

1,3-Dichloranthrachinon.

Für die Herstellung wurde derart verfahren, daß zu einer Lösung von 1 g Dichloraminoanthrachinon in 5 ccm konz. Schwefelsäure 0,3 g fein gepulvertes Natriumnitrit und nach der völligen Lösung etwas Eis in kleinen Anteilen hinzugefügt wurde, wobei das Diazoniumsulfat als hellbrauner Niederschlag ausfiel. Auf Zugabe von 20 ccm Alkohol und etwas Kupferoxydul entwickelte sich stürmisch Stickstoff und Acetaldehyd. Nach beendigter Umsetzung wurde filtriert und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure vom Kupfer befreit. Das Rohprodukt (0,9 g, das sind 94,7 Proz. der Theorie) schmolz bei 200° und nach dem Umlösen aus Eisessig bei 203° korr.

Digitized by Google

0,1558 g gaben 0,3441 CO_2 und 0,0328 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_6O_2Cl_2$ (277)	Gef.
C	60,65	60,23
H	2,16	2,35

Das Dichloranthrachinon ist in Äther, Alkohol und Aceton fast unlöslich. Eisessig und die aromatischen Kohlenwasserstoffe lösen es mit schwach gelber Farbe, besonders leicht in der Wärme. Von Nitrobenzol und Pyridin wird es sehr leicht aufgenommen. Die gleiche Substanz entsteht auch durch Entamidierung von *2,4-Dichlor-1-aminoanthrachinon.*

0,0988 g gaben 0,1009 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_6O_2Cl_2$ (277)	Gef.
Cl	25,60	25,26

Vor kurzem wurde von K. H. Meyer und K. Zahn[1]) aus dem Dichloranthracentetrachlorid durch Behandeln mit alkoholischem Kali ein Tetrachloranthracen gewonnen, das bei der Oxydation ein bei 208° schmelzendes Dichloranthrachinon liefert und das nach Ansicht der Autoren[2]) als 1,3-Derivat anzusprechen ist.

3. Über 2-Amino-3-bromanthrachinon.

Wie bereits in der Einleitung auseinandergesetzt, entsteht diese Verbindung, entgegen den Literaturangaben, direkt bei der Wechselwirkung äquimolekularer Mengen Brom und 2-Aminoanthrachinon.

10 g 2-Aminoanthrachinon wurden in 60 ccm Eisessig aufgeschlämmt und eine Lösung von 7,2 g Brom in 60 ccm Eisessig tropfenweise unter intensivem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben. Nach Hinzugabe der gesamten Brommenge wurde erwärmt, wobei zuerst völlige Lösung eintrat. Alsbald schied sich das

[1]) Diese Annalen **396**, 177 (1913).

[2]) Ob dies wirklich der Fall ist, konnte nicht festgestellt werden, da den Autoren nicht mehr genügend ihrer Substanz zur Verfügung stand, um einen Mischschmelzpunkt nehmen zu können.

F. Ullmann.

Digitized by Google

bromwasserstoffsaure Salz des Bromaminoanthrachinons[1]) ab. Es wurde etwa 3 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ein großer Teil der gebildeten Bromwasserstoffsäure entwich und der Niederschlag eine hellbraune Farbe annahm. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und zur vollständigen Hydrolyse des Salzes mit Wasser aufgekocht. Auf diese Weise wurden 11,6 g (= 85,7 Proz.) eines gelbbraunen, krystallinischen Produktes gewonnen, das einen Schmelzp. von 296—298° zeigte. Die Substanz wurde aus der 20fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert. 2 g gaben 1,7 g gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 311° (korr.).

0,1202 g gaben 4,6 ccm Stickgas bei 20° und 765 mm Druck.
0,1458 g „ 0,0912 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_8O_2NBr$ (302)	Gef.
N	4,64	4,49
Br	26,46	26,62

In Äther, Alkohol, Aceton und den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist das Bromaminoanthrachinon auch in der Wärme sehr schwer löslich. Etwas besser löst es sich in heißem Eisessig. Nitrobenzol löst bei gewöhnlicher Temperatur schwer, sehr gut in der Kochhitze. Sehr leicht ist der Körper löslich in Pyridin und Anilin.

---

[1]) Daß bei dieser Methode direkte Monosubstitution anzunehmen ist und nicht, wie bei der Bromierung in schwefelsaurer Lösung, zunächst ein Gemisch von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon und unverändertem 2-Aminoanthrachinon (D. R.-P. Nr. 261270 der Badischen Anilin- und Sodafabrik) entsteht, das erst bei höherer Temperatur sich zu einem einheitlichen Körper umwandelt, erhellt aus folgenden Gründen:

1. Die Reaktion zwischen Dibromamino- und Aminoanthrachinon findet erst bei Temperaturen oberhalb 160° statt.

2. Man erhält auch bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessiglösung das 2-Amino-3-bromanthrachinon, wie folgender Versuch zeigt:

5 g 2-Aminoanthrachinon wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 3,6 g Brom in 60 ccm Eisessig behandelt. Es entstanden 6,2 g 3-Brom-2-aminoanthrachinon, Schmelzp. 293°. Das Produkt erwies sich nach dem Umkrystallisieren identisch mit dem nach obiger Vorschrift erhaltenen.

Digitized by Google

Die Lösungen zeigen, bis auf Anilin, das ihn orange aufnimmt, gelbe Farbe.

Für die Herstellung aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon wurden 2 g in 40 ccm Essigsäure suspendiert, 10 ccm konz. Bromwasserstoffsäure zugegeben und unter Rückfluß 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach einigen Stunden begann Bromwasserstoff zu entweichen. Das Reaktionsgemisch wurde warm abgesaugt, mit Eisessig einmal gedeckt und mit Wasser gewaschen. Schmelzp. 311°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem 3-Brom-2-aminoanthrachinon war ebenfalls bei 311°. Aus der Mutterlauge wurden noch geringe Mengen Ausgangsmaterial isoliert.

Bei der Entamidierung wurden aus 1 g Monobromaminoanthrachinon 0,5 g 2-Bromanthrachinon gewonnen, das nach dem Umkrystallisieren bei 205° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus p-Brombenzoylbenzoesäure hergestellten, bei 206° schmelzenden 2-Bromanthrachinon war 205—206°.

Bei der weiteren Bromierung von 0,3 g Bromaminoanthrachinon wurden 0,35 g reines, bei 249° schmelzendes Dibromaminoanthrachinon gewonnen.

Durch 6stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *3-Brom-2-acetaminoanthrachinon*, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose, silberglänzende Nadeln bildet, die bei 217° korr. schmelzen.

0,1525 g gaben 0,0839 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_3NBr$ (344)	Gef.
Br	23,23	23,41

Das Acetylprodukt ist in Äther unlöslich, wird von Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, gut beim Erwärmen mit gelber Farbe aufgenommen. In Nitrobenzol und Pyridin ist es sehr gut löslich.

Das *Benzoylderivat* wurde durch einstündiges Kochen von 1 g 3-Brom-2-aminoanthrachinon mit 1 ccm Benzoylchlorid und 10 ccm Nitrobenzol hergestellt (1,15 g, das sind 88,2 Proz. der Theorie). Schmelzpunkt 264—266°. Es

Digitized by Google

bildet nach dem Umlösen aus Benzol fast farblose, silberglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 279° korr. schmelzen.

0,1144 g gaben 0,2598 CO_2 und 0,0299 H_2O.
0,1220 g „ 3,4 ccm Stickgas bei 23° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_3NBr$	Gef.
C	62,07	61,94
H	2,96	2,92
N	3,45	3,24

Es ist beim Erwärmen sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, wird leichter von Eisessig und Benzol aufgenommen und ist sehr leicht in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin löslich.

II. Über 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon;

von *Fritz Ullmann* und *Walter Junghans.*

Vor einiger Zeit haben F. Ullmann und R. Medenwald[1]) gezeigt, daß im 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon das in der 1-Stellung befindliche Brom leicht durch den p-Toluidinrest ersetzt werden kann. Wir haben uns mit diesem Dibromderivat etwas eingehender beschäftigt und gefunden, daß es eine außerordentlich reaktionsfähige Verbindung ist. Die Beweglichkeit des α-Bromatoms bei Gegenwart von Kupfersalzen als Katalysator ist eine außerordentlich große und die Umsetzungen verlaufen durchwegs sehr glatt.

Während die Benzoylierung des 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinons, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, ein Monobenzoylderivat liefert, nahm die Benzoylierung des 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinons (I) einen unerwarteten Verlauf. Erhitzt man es in Nitrobenzollösung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid zum Sieden, so entsteht nur in geringem Maße ein Dibenzoylderivat. Daneben bildet sich ein bromärmerer

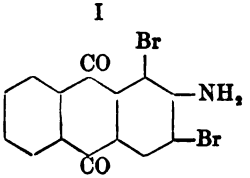
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1808 (1913).

Digitized by Google

Körper, der ausschließlich entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen von Dibromaminoanthrachinon und Benzoylchlorid genügend lange auf höhere Temperatur erhitzt. Diese Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die gut auf eine Verbindung stimmten, welche aus dem 1,3-Dibrom-2-benzoylaminoanthrachinon durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden war und die wir, unter Berücksichtigung der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in ihrem D.R.-P. Nr. 236857 gemachten Angaben, als ein Phenanthridonderivat ansahen. Ein Bericht über den Vortrag von P. Nawiasky[1]) veranlaßte uns aber die obige Formulierung einer Revision zu unterziehen. Nawiasky hat nämlich die Produkte des D.R.-P. Nr. 236857 untersucht und in schöner Weise festgestellt, daß diese Verbindungen Oxazolderivate sind, welche die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie die Phenanthridonderivate haben.

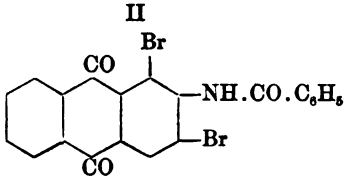
Unser Kondensationsprodukt ließ sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu 1-Oxy-2-benzoylamino-3-bromanthrachinon aufspalten und gab beim Verseifen mit der von Nawiasky angewandten 80 prozentigen Schwefelsäure das rote 1-Oxy-2-amino-3-bromanthrachinon. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon entsteht also als Endprodukt 3-Bromanthrachinonylphenyloxazol (III).

I



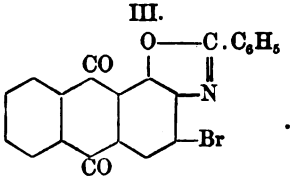
→

II



→

III.

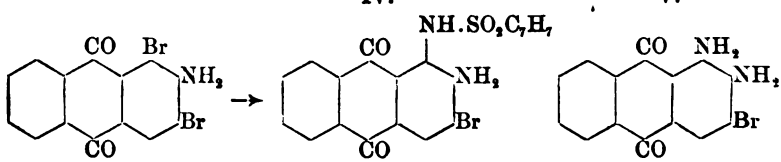


[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1913, 438.

Digitized by Google

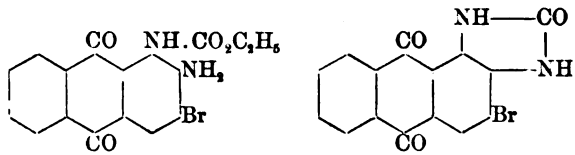
Während im D.R.-P. Nr. 158474 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. gezeigt worden ist, daß beim Behandeln von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit Mineralsäure bindenden Mitteln bei Gegenwart von Kupfersalzen Dibromindanthren entsteht, verläuft die Umsetzung mit der äquimolekularen Menge p-Toluolsulfamid bei denselben Zusätzen, besonders bei niedrigerer Temperatur, ohne Bildung von Farbstoff. Es entsteht dabei ausschließlich 3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon (IV), und dies wandelt sich beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure glatt in 3-Brom-1,2-diaminoanthrachinon (V) um.

IV. V.



Behandelt man Dibromaminoanthrachinon mit Urethan bei Gegenwart von Kalium- und Kupferacetat, so bildet sich direkt das Bromoxyanthrimidazol (Formel VII) in fast theoretischer Ausbeute.

VI. VII.



Das als Zwischenprodukt jedenfalls anzunehmende Anthrachinonylurethan (Formel VI) spaltet offenbar unter dem Einfluß der hohen Reaktionstemperatur direkt Alkohol ab.

Daran anschließend wurde die Einwirkung von Naturkupfer C auf 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon eingehend untersucht.

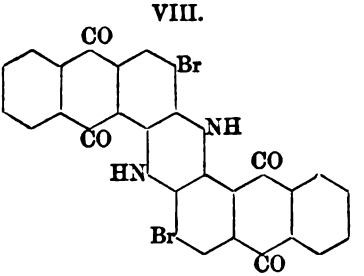
Bekanntlich gibt 1-Chloranthrachinon beim Be-

Digitized by Google

handeln mit Kupferpulver 1,1-Dianthrachinonyl[1]) und es wäre also unter Verwendung von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon die Bildung von 3,3′-Dibrom-2,2′-diamino-1,1′-dianthrachinonyl zu erwarten, das sich spontan in Dibromflavanthren umwandeln müßte.

Jedoch kommt dem Kupfer neben der kondensierenden auch eine katalytische Wirkung zu. In den D. R.-P. Nr. 158474 und 193121 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. ist die Herstellung von Indanthrenfarbstoffen unter Verwendung von Kupfer oder dessen Salzen beschrieben, und aus Dibromaminoanthrachinon bildet sich *Dibromindanthren* (VIII).

VIII.



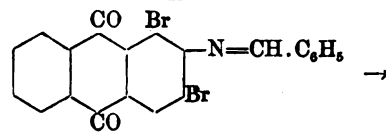
R. Scholl[2]) hat nun schon versucht die *katalytische* Wirkung des Kupfers hierbei auszuschalten, indem er die Diacetylverbindung des Dibromaminoanthrachinons mit Kupfer erhitzte, jedoch fand hierbei nur eine Reduktion unter Herausnahme von Brom statt, und es entstand Diacetyl-2-aminoanthrachinon.

Die katalytische Wirkung des Kupfers läßt sich aber, wie wir fanden, vollständig ausschalten, wenn man die Benzylidenverbindung des Dibromaminoanthrachinons (IX) mittelst Kupfer kondensiert. Es entsteht dabei das 3,3′-Dibrom-2,2′-dibenzylidenamino-1,1′-dianthrachinonyl (X). Behandelt man dies mit einer Mineralsäure, so entsteht quantitativ Dibromflavanthren (XI).

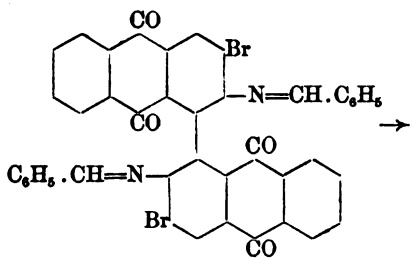
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1784 (1910); **45**, 687 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1699 (1907).

Digitized by Google

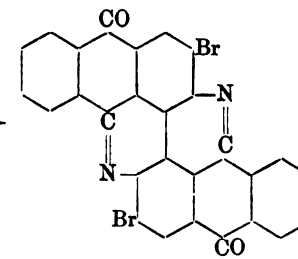
IX.



X.



XI.



Zum Unterschied von dem gelben Flavanthren färbt das Dibromderivat orange.

Dieser Farbstoff läßt sich auch nach der von R. Bohn[1]) aufgefundenen Methode aus 3-Brom-2-aminoanthrachinon durch oxydierende Kondensation mittelst Antimonpentachlorid herstelllen.

Der gleiche Farbstoff soll auch, nach dem D.R.-P. Nr. 172733 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, durch Einwirkung von Ätznatron auf Dibromaminoanthrachinon bei Gegenwart von Kupferpulver in Nitrobenzollösung entstehen. Jedoch bildet sich hierbei immer Dibromindanthren und die Produkte färben deshalb, selbst nach der Reinigung, in bräunlichen Tönen.

Experimenteller Teil.

1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon.

Die Herstellung des 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinons erfolgte nach der von F. Ullmann und R. Medenwald[2]) angegebenen Methode. Aus 20 g 2-Aminoanthrachinon wurden 34,1 g bei 241° schmelzendes Dibromderivat ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1695 (1907).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1808 (1913).

Digitized by Google

wonnen, das sind 100 Proz. der Theorie. Dieses Produkt erwies sich für die meisten Umsetzungen brauchbar. Völlig rein wurde es durch Umlösen aus der fünffachen Menge siedenden Nitrobenzols erhalten.

3-Bromanthrachinonylphenyloxazol (Formel III).

Vorstehende Verbindung entsteht in sehr guter Ausbeute bei längerem Kochen einer Nitrobenzollösung äquimolekularer Mengen Dibromaminoanthrachinon und Benzoylchlorid oder beim Aufkochen des Amins mit Benzoesäureanhydrid.

a) *Mit Benzoylchlorid.*

5 g 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon wurden in 5 ccm Nitrobenzol gelöst und 2 ccm Benzoylchlorid zugegeben, wobei sofort lebhafte Salzsäureentwicklung einsetzte. Es wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis aus dem zu einer Capillare ausgezogenen Rückflußrohr kein Halogenwasserstoff mehr entwich. Nach etwa 4 Stunden war die Reaktion beendet. Beim Erkalten schied sich das Oxazolderivat in grünlichen, glänzenden Krystallblättchen ab. Es wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 4,7 g (88,7 Proz. der Theorie); Schmp. 313°.

Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Pyridin stieg der Schmelzpunkt auf 325° korr. Das Produkt bildet dann schwach gelbgefärbte, lebhaft glänzende Blättchen.

0,1843 g gaben 0,4217 CO_2 und 0,0430 H_2O.
0,1762 g „ 0,0819 AgBr.

Ber. für $C_{21}H_{10}O_2NBr$ (404)		Gef.
C	62,38	62,40
H	2,48	2,61
Br	19,78	19,78

Die Verbindung ist in Äther, Alkohol, Aceton unlöslich; Eisessig und die aromatischen Kohlenwasserstoffe nehmen sie in der Kälte nur sehr schwer, etwas leichter beim Erwärmen, mit ganz schwach gelber Farbe auf; Nitrobenzol und Pyridin lösen reichliche Mengen in der

Digitized by Google

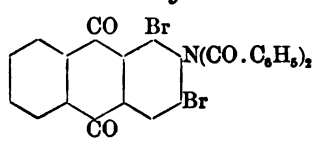
Siedehitze. Die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotbraun. Aus roter Küpe wird Baumwolle in schwachen gelben Tönen angefärbt.

b) *Mit Benzoesäureanhydrid.*

0,5 g Dibromaminoanthrachinon wurden in 2 g Benzoesäureanhydrid gelöst und kurze Zeit über kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 ccm Alkohol aufgekocht, abgesaugt und mit heißem Alkohol nachgewaschen. Der Rückstand wog 0,5 g, Schmelzp. 303°. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol stieg der Schmelzpunkt auf 325°. Eine Mischprobe mit dem nach a) dargestellten Oxazol zeigte keine Erniedrigung. Auch die übrigen Eigenschaften stimmten überein.

Beim Kochen des Oxazolderivates mit der zehnfachen Menge 80 prozentiger Schwefelsäure färbte sich die Lösung rötlich. Auf Zusatz von wenig Wasser schied sich zuerst das Sulfat des *1-Oxy-2-amino-3-bromanthrachinons* in silberglänzenden Blättchen aus, die durch mehr Wasser in die rote Base übergehen. Diese bildet nach dem Umlösen aus Chlorbenzol rotbraune, metallisch glänzende Nadeln, die bei 269° schmelzen und von verdünnter Natronlauge mit blauvioletter Farbe aufgenommen werden. Die Substanz wird in der Siedehitze schwer von Benzol, gut von Xylol mit orangeroter Farbe gelöst.

1,3-Dibrom-2-dibenzoylaminoanthrachinon,



4 g Dibromaminoanthrachinon wurden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und nach Zugabe von 4 ccm Benzoylchlorid 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Unter Entweichen von Salzsäure färbte sich die Lösung allmählich braun. Nach dem Erkalten schieden sich 1,2 g Oxazolderivat

Digitized by Google

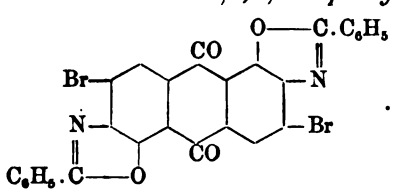
ab. Die Mutterlauge wurde auf etwa 10 ccm eingeengt, worauf sich 2,3 g eines schmutziggelben Produktes abschieden vom Schmelzp. 220°. Dieses schmolz nach dem Umlösen aus Eisessig und Benzol bei 233°.

0,1682 g gaben 0,3524 CO_2 und 0,0397 H_2O.
0,1581 g „ 0,1012 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_4Br_2N$ (589)	Gef.
C	57,05	57,14
H	2,55	2,64
Br	27,17	27,24

Das Benzoylderivat bildet schwach gelbe Nadeln, ist in Äther und Alkohol sehr schwer löslich, etwas besser in Aceton. Eisessig, Benzol, Toluol lösen besonders in der Wärme die Substanz ziemlich gut. Spielend löst sie sich in Nitrobenzol und Pyridin. Die Farbe der Lösung ist schwach gelb. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelbrot. Wasser fällt daraus hellgelbe Flocken von Dibromaminoanthrachinon.

3,7-Dibromanthrachinon-1,2,5,6-di-phenyloxazol,



Aber nicht nur das 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon ließ sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid in ein Oxazolderivat überführen, sondern auch das durch Bromierung von 2,6-Diaminoanthrachinon entstehende *1,3,5,7-Tetrabrom-2,6-diaminoanthrachinon* konnte auf die gleiche Weise in ein Diphenyloxazolderivat verwandelt werden.

2 g Tetrabromdiaminoanthrachinon wurden mit 6 g Naphthalin und 0,65 g Benzoylchlorid 6 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei reichlich Halogenwasserstoff entwich. Nach kurzer Zeit ging das gelbbraune Diamin vorübergehend in Lösung und schied sich

Digitized by Google

dann als Benzoyl- bzw. Oxazolderivat wieder aus. Nach beendigter Reaktion wurde das Naphthalin mit Alkohol entfernt. Der gelbe Rückstand wog 1,8 g, das sind 83,3 Proz. der Theorie, und schmolz über 360°. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurden schwach gelb gefärbte Nädelchen erhalten.

0,1322 g gaben 0,2719 CO_2 und 0,0272 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$ (600)	Gef.
C	56,00	56,09
H	2,00	2,30

Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; in heißem Nitrobenzol löst er sich sehr schwer mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün.

3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon (Formel IV).

15 g Dibromaminoanthrachinon wurden mit 9 g p-Toluolsulfamid, 4,5 g wasserfreiem Kaliumacetat, 0,2 g Kupferacetat und 120 ccm Amylalkohol 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Ausgangsmaterial ging zum Teil mit gelbbrauner Farbe in Lösung, die dann allmählich in Rotbraun umschlug. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit heißem Alkohol gewaschen und zweimal mit Wasser ausgekocht. Das so erhaltene braune, krystallinische Produkt wog 17 g (91,4 Proz. der Theorie) und schmolz bei 226°. Beim Umkrystallisieren aus 250 ccm Chlorbenzol schieden sich 14,1 g (76 Proz.) gelbbraune Krystalle ab vom Schmelzp. 237,5° korr.

0,1547 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}O_4N_2BrS$ (471)	Gef.
N	5,94	5,80

Das Bromtoluolsulfdiaminoanthrachinon ist in Alkohol und den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst in der Wärme mit gelber Farbe sehr schwer löslich, etwas besser in Eisessig und Chlorbenzol. Leicht gelöst wird es von Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Die gelbrot gefärbte Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt bei schwachem

Digitized by Google

Erwärmen in Violett um. Daraus fällt Wasser violette Flocken von

1,2-Diamino-3-bromanthrachinon (Formel V).

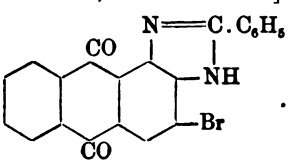
Für die Gewinnung wurden 5 g 3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Die violett gewordene, abgekühlte Lösung wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, bis sich das orangegefärbte Sulfat ausschied. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen wurden noch etwa 200 ccm Wasser zugegeben, wobei das Sulfat in das violette Diamin überging, das sich auf diese Weise in leicht filtrierbarer Form abschied. Das Produkt wurde filtriert und mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. 3,25 g (98,8 Proz. der Theorie): Schmelzp. 298°. Die Substanz wurde aus wenig Pyridin umgelöst; sie bildet dunkelrote, metallisch glänzende Krystalle und schmilzt bei 312° korr.

0,1458 g gaben 0,0864 AgBr.
0,1560 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_9O_2N_2Br$ (317)	Gef.
Br	25,24	25,22
N	8,83	8,91

Das Diamin ist bei Siedehitze in Äther, Benzol und Xylol mit gelbbrauner Farbe, in Eisessig kirschrot, in Alkohol mit einem blaustichigen Rot schwer löslich. Leicht löst es sich in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin, mit blauroter Farbe.

2-Phenyl-[3-brom-1,2-anthrachinon]-imidazol[1]),



Die Verbindung entsteht sowohl aus 3-Brom-1,2-diaminoanthrachinon und Benzaldehyd, als auch aus 3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon und Benzoylchlorid.

[1]) D. R.-P. Nr. 238982 der Farbenfabriken vorm. F. Baeyer & Co.

Digitized by Google

4 g 3-Brom-1,2-diaminoanthrachinon wurden in 24 ccm Benzaldehyd gelöst und mit aufgesetztem Kühlrohr 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Unter Entweichen von Wasser schlug die violette Farbe nach kurzer Zeit in ein gelbstichiges Rot um. Nach 1 stündigem Stehen im Eisschrank wurde das zu einem Brei erstarrte Reaktionsgemisch abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Das erhaltene, gelbgrüne Produkt wog 2,85 g (56 Proz. der Theorie) und schmolz bei 272°.

Die Substanz wurde durch Umlösen aus Pyridin in gelbgrünen Nadeln vom Schmelzp. 292° korr. erhalten.

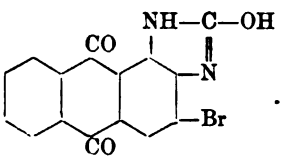
0,1494 g gaben 0,0692 AgBr.
0,1537 g „ 9 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{11}O_2N_2Br$ (403)		Gef.
Br	19,85	19,71
N	6,95	6,86

Das Imidazol ist unlöslich in Äther, auch in der Wärme, schwer löslich in Alkohol und Aceton, etwas leichter in Benzol und Toluol mit gelber Farbe. Leicht löst es sich in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin.

Es hat sowohl sauren, wie basischen Charakter. Mit verdünnter Natronlauge entsteht das in Wasser sehr schwer lösliche rotbraune Natriumsalz. Aus heißer, konz. Salzsäure fällt das chlorwasserstoffsaure Salz in Gestalt farbloser Nädelchen aus, die durch Hydrolyse gelb werden. Auf Zusatz von Wasser zur gelbbraunen schwefelsauren Lösung scheidet sich das Imidazol in gelbgrünen Flocken aus. Baumwolle nimmt den Farbstoff aus roter Küpe leicht auf, und die rote Färbung wird beim Verhängen gelb; jedoch schlägt die Farbe mit Alkali nach Rotbraun um.

3-Brom-1,2-oxyanthrimidazol,



Digitized by Google

3 g 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon wurden in 15 g Urethan auf dem Wasserbade gelöst, 1 g Natriumacetat und eine Spur Kupferacetat hinzugefügt und zum Sieden erhitzt, wobei sich die dunkel rotbraune Lösung mehr und mehr gelbstichig färbte. Nach etwa 15 Minuten begannen sich gelbbraune Krystalle abzuscheiden und es entwich Essigäther. Nach insgesamt 3 stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit Alkohol versetzt, abgesaugt, erst mit heißem Alkohol, dann mit heißem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Xylol ausgekocht. Der hellbraune, krystallinische Rückstand, 2,2 g (94,6 Proz. der Theorie), bildet nach dem Umlösen aus sehr viel Eisessig gelbgrüne Nadeln, die gegen 370° schmelzen.

0,1522 g gaben 0,2927 CO_2 und 0,0326 H_2O.
0,1022 g „ 0,0558 AgBr.
0,1011 g „ 6,9 ccm Stickstoff bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_7O_2N_2Br$ (343)	Gef.
Br	23,32	23,23
N	8,14	7,91
C	52,48	52,23
H	2,04	2,76

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Xylol selbst in der Wärme sehr schwer mit gelber Farbe löslich und wird etwas besser von Nitrobenzol und Pyridin aufgenommen. Die Lösung in Alkalien und Alkalicarbonaten ist rot; konz. Schwefelsäure wird gelbrot gefärbt.

Die alkalische Hydrosulfitküpe ist rot und zeigt große Affinität zur Pflanzenfaser. Beim Verhängen geht das Rot in ein grünliches Gelb über, das aber beim Betupfen mit Lauge wieder nach Rot umschlägt.

3,3-Dibromindanthren (Formel VIII).

Dieser Farbstoff wurde im wesentlichen nach den Angaben des D.R.-P. Nr. 158474 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. hergestellt.

2 g reines 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon, 0,5 g wasserfreies Natriumacetat und 0,1 g Kupferacetat wurden

Digitized by Google

in 20 ccm Nitrobenzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde grünstichiger und schon nach 10 Minuten begannen sich unter Entwicklung von Essigsäure kleine blaue Kryställchen abzuscheiden. Nach 2 stündigem Kochen wurde warm abgesaugt, mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen und zweimal mit Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure ausgekocht. Es wurden 0,9 g (56 Proz. der Theorie) Dibromindanthren in indigoähnlichen, mikroskopischen, blauen Nädelchen erhalten. Es schmilzt gegen 515°.

Aus der Mutterlauge hatten sich nach 24 Stunden 0,45 g gelbbraune Krystallblättchen vom Schmelzp. 298° abgeschieden. Diese Substanz konnte nach ihren Eigenschaften als 2-Amino-3-bromanthrachinon[1]) identifiziert werden (17,8 Proz.).

Zur Analyse wurde das Dibromindanthren zweimal mit je 25 ccm Xylol ausgekocht.

0,1604 g gaben 0,1016 AgBr.
0,1563 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$ (600)	Gef.
Br 26,67	26,96
N 4,67	4,58

Dibromindanthren ist in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig vollkommen unlöslich. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden nur ganz schwach blaugrün angefärbt. Die Lösung in Nitrobenzol, worin es sehr schwer löslich ist, zeigt grüne, in der Siedehitze blaue Farbe. Konz. Schwefelsäure löst den Körper schmutzig olivgrün, Wasser fällt blaue Flocken aus. Die olivgrüne Lösung in rauchender Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot. Aus der blauen Küpe wird Baumwolle in blauen Tönen angefärbt.

---

[1]) Diese Verbindung entsteht nicht durch Einwirkung der Alkaliacetate oder -carbonate auf Dibromaminoanthrachinon, denn selbst bei 5 stündigem Erhitzen dieser Substanzen bei Gegenwart von Nitrobenzol trat keinerlei Umsetzung ein.

Digitized by Google

Über 3,3'-Dibromflavanthren.

1,3-Dibrom-2-benzylidenaminoanthrachinon (Formel IX).

5 g 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon wurden in 15 ccm Benzaldehyd gelöst und 3 Stunden unter Rückfluß zu lebhaftemSieden derart erhitzt, daß das gebildete Wasser entweichen konnte. Nachdem das braune Reaktionsgemisch etwas abgekühlt war, wurden 60 ccm Alkohol zugegeben, die ausgeschiedene, gelbgrüne Benzylidenverbindung abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. 5,1 g (83,6 Proz. der Theorie), Schmelzp. 187°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden gelbgrüne Nädelchen erhalten vom Schmelzp. 195° korr.

0,1882 g gaben 4,9 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{11}O_2NBr_2$ (469)	Gef.
N	2,97	3,05

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Aceton auch in der Wärme sehr schwer löslich; sie wird etwas besser von Eisessig und leicht von Benzol und Toluol aufgenommen. Bei der Einwirkung von Mineralsäure spaltet sich der Azomethinkörper in Amin und Benzaldehyd.

3,3'-Dibrom-2,2'-dibenzyliden-amino-1,1'-dianthrachinonyl (Formel X).

4 g 1,3-Dibrom-2-benzylidenaminoanthrachinon wurden mit 2 g Naturkupfer C und 2 g Naphthalin in einem Reagensglas im Schwefelsäurebad erwärmt. Bei etwa 220° trat Umsetzung ein, wobei die Temperatur plötzlich auf etwa 260° stieg. Es wurde noch $^1/_2$ Stunde auf 240—245° erhitzt, nach dem Abkühlen das Naphthalin aus der gepulverten Schmelze mit Alkohol entfernt und aus dem Rückstand das Dianthrachinonylderivat mit siedendem Toluol ausgezogen. Beim Erkalten schieden sich 2,2 g aus (das sind 66 Proz. der Theorie) vom Schmelzp. 286°. Durch Umkrystallisieren aus der 50 fachen Menge Benzol wurden 1,7 g (51,5 Proz.) gelbe, rautenförmige Blättchen gewonnen, die bei 295,5° korr. schmolzen.

Digitized by Google

0,1651 g gaben 0,0802 AgBr.
0,1682 g „ 5,5 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{42}H_{22}O_4N_2Br_2$ (778)		Gef.
Br	20,57	20,67
N	3,61	3,76

Die Substanz löst sich außerordentlich schwer in Äther, Alkohol, Aceton, etwas besser in Essigsäure mit gelber Farbe, während sie von Nitrobenzol und Pyridin sehr leicht aufgenommen wird.

Beim Behandeln mit Mineralsäure zersetzt sich die Benzylidenverbindung, und aus dem intermediär gebildeten Amin entsteht unter Wasseraustritt

3,3-Dibromflavanthren (Formel XI).

Diese Verbindung wurde auf zweierlei Weise gewonnen:

1. aus 3,3′-Dibrom-2,2′-dibenzylidenamino-1,1′-dianthrachinonyl durch Verseifen;

2. aus 2-Amino-3-bromanthrachinon und Antimonpentachlorid.

Die zweite Methode hat den Vorzug, daß ausgehend von 2-Aminoanthrachinon nur *eine* äußerst glatt verlaufende Zwischenreaktion zur Farbstoffbildung nötig ist, während bei der ersten eine ganze Reihe Zwischenprodukte isoliert werden müssen, um den Farbstoff in reiner Form zu erhalten. Unter Berücksichtigung der erzielten Ausbeuten verdient die erste bei weitem den Vorrang. Berechnet auf 2-Aminoanthrachinon, erhält man hierbei 41 Proz. der Theorie, während nach Methode 2. nur 28,8 Proz. des Ausgangsmaterials in Farbstoff verwandelt werden.

a) *Aus der Benzylidenverbindung.* 1 g Substanz wurde in 25 ccm Nitrobenzol gelöst und in der Hitze 2 ccm mit einem Tropfen Schwefelsäure versetztes Nitrobenzol zugegeben. Sofort trat eine Ausscheidung kleiner Nädelchen von Dibromflavanthren ein. Nachdem noch weitere 10 Minuten gekocht war, wurde warm filtriert und mit

Digitized by Google

Alkohol und Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt bestand aus braunen glänzenden Nädelchen, 0,7 g (97 Proz. der Theorie), die gegen 495° schmolzen.

0,1568 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{10}O_2N_2Br_2$ (566)	Gef.
N 4,95	4,80

Dibromflavanthren ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln unlöslich und auch siedendes Nitrobenzol löst nur Spuren. Konz. Schwefelsäure wird rotbraun, rauchende Schwefelsäure violett gefärbt. Die alkalische Hydrosulfitlauge ist tiefblau. Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen an der Luft in ein schönes, leuchtendes Orange übergehen.

b) *Aus 3-Brom-2-aminoanthrachinon.* 10 g Antimonpentachlorid wurden in 30 ccm Nitrobenzol gelöst und 3 g 3-Brom-2-aminoanthrachinon in kleinen Portionen eingetragen. Es wurde dann 1 Stunde in offenem Kolben zum Sieden erhitzt, wobei sich schöne, lange Nadeln abschieden. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Nitrobenzol, Alkohol, Salzsäure und Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wog 0,95 g (33,6 Proz. der Theorie) und bestand aus braunen Nadeln, die völlig identisch waren mit der vorstehend beschriebenen Substanz.

0,1533 g gaben 0,1014 AgBr.

Ber. für $C_{28}H_{10}O_2N_2Br_2$ (566)	Gef.
Br 28,27	28,17

III. Über Anthrachinonthiazole;

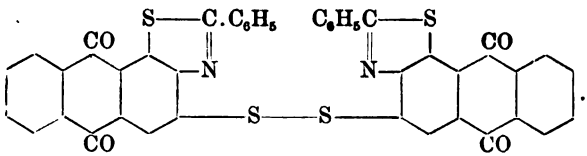
von *Fritz Ullmann* und *Walter Junghans.*

Behandelt man o-Halogenaminoanthrachinone mit thiolbenzoesaurem Kalium, so entstehen unter Verwendung von Naphthalin als Lösungsmittel direkt Phenylthiazolderivate. Das aus dem 1-Chlor-2-aminoanthrachinon er-

Digitized by Google

haltene erwies sich als identisch mit dem aus Benzyliden-2-aminoanthrachinon und Schwefel hergestellten Farbstoff.[1])

Größere Schwierigkeiten machte die Reindarstellung des aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon und Kaliumthiobenzoat entstehenden Produktes. Die Bildung des Thiazols geht sehr rasch von statten, selbst in amylalkoholicher Lösung. Daneben tritt gleichzeitig, wenn auch langsamer, das zweite in 3-Stellung befindliche Bromatom in Reaktion und wird durch Schwefel ersetzt. Dem Endprodukt kommt folgende Formel zu:



Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß 1-Chloranthrachinon mit Kaliumthiobenzoat unter Bildung des 1,1′-Dianthrachinonyldisulfides reagiert.

Dieser Körper verdankt seine Entstehung offenbar der intermediären Bildung des Benzoylmercaptoanthrachinons. Dieses wird unter den gewählten Versuchsbedingungen sofort verseift und das entstandene Mercaptan oxydiert. Verwendet man dagegen 2-Chloranthrachinon, so erfolgt, wie vorauszusehen war, keine Umsetzung, während unter Verwendung der Bromverbindung 2,2′-Dianthrachinonyldisulfid erhalten wurde.

Experimenteller Teil.

Das für die Kondensation nötige Kaliumthiobenzoat wurde nach den Angaben von Kym[2]) gewonnen und als Rohprodukt benutzt.

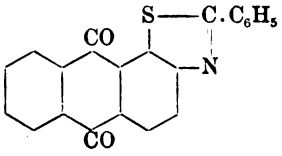
---

[1]) D. R.-P. Nr. 229165 der Aktien-Ges. für Anilin-Fabrikation.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3432 (1899).

Digitized by Google

2-Phenyl-4,5-[2,1-anthrachinon]-thiazol,



Das 1,2-Anthrachinonphenylthiazol wurde nach zwei Methoden hergestellt: a) aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon und thiolbenzoesaurem Kalium; b) aus Benzyliden-2-aminoanthrachinon durch Verschmelzen mit Schwefel bei Gegenwart von Naphthalin gemäß D.R.-P. Nr. 229165.

Von diesen beiden Verfahren verdient das erste bei weitem den Vorzug. Man umgeht die Darstellung der leicht zersetzlichen Benzylidenverbindung und erhält in guter Ausbeute ein ziemlich reines Produkt. Infolge der langsamen Reaktion des Schwefels sind die Ausbeuten nach b) bedeutend geringer, und ebenso läßt die Reinheit zu wünschen übrig.

a) Aus *1-Chlor-2-aminoanthrachinon.* Die Kondensation von thiolbenzoesaurem Kalium mit vorstehender Verbindung verlief in amylalkoholischer Lösung sehr langsam. Nach neunstündigem Kochen hatten sich aus 3 g Chlorderivat nur 0,4 g Thiazol gebildet. In Nitrobenzollösung wurden unter gleichen Bedingungen nach vierstündigem Kochen nur 0,8 g reines Thiazol erhalten. Besser wurden die Ausbeuten erst bei Verwendung von Naphthalin als Lösungsmittel.

3 g 1-Chlor-2-aminoanthrachinon wurden mit 3 g Kaliumthiobenzoat und 9 g Naphthalin 3 Stunden im Ölbad auf etwa 225° erhitzt. Die anfangs braune Lösung wurde mehr und mehr grünstichig. Das etwas abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 50 ccm Toluol versetzt, abfiltriert und der Rückstand erst mit 50 ccm Toluol, dann mit 100 ccm Alkohol ausgekocht und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 3,1 g (79,5 Proz. der Theorie), Schmelzp. 273°. Das schon sehr reine Rohprodukt wurde aus der 20fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei 2,75 g gelbgrüne, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 291° korr. gewonnen wurden.

Digitized by Google

0,1456 g gaben 0,3940 CO_2 und 0,0434 H_2O.
0,1788 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

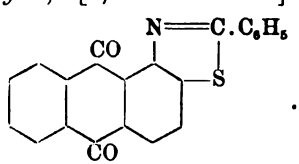
	Ber. für $C_{21}H_{11}O_2NS$ (341)	Gef.
C	73,90	73,80
H	3,23	3,33
N	4,10	4,21

Das Phenylanthrachinonthiazol ist in Äther, Alkohol und Aceton unlöslich. Eisessig und Benzol lösen beim Erwärmen nur Spuren, etwas besser löst Xylol. Pyridin löst es nur wenig, während es in Nitrobenzol in der Wärme mit gelbgrüner Farbe leicht löslich ist. Konz. Schwefelsäure wird olivbraun gefärbt. Aus der violetten alkalischen Hydrosulfitküpe wird der Farbstoff gut von der Pflanzenfaser aufgenommen. Durch Luftoxydation geht er in ein grünstichiges Gelb über.

b) Aus *Benzyliden-2-aminoanthrachinon und Schwefel.* Das als Ausgangsmaterial dienende Benzyliden-2-aminoanthrachinon ist schon von Kaufler[1]) beschrieben. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 195° korr., während 185 bis 187° angegeben ist.

5 g Benzyliden-2-aminoanthrachinon wurden mit 1,1 g Schwefel in 20 g Naphthalin 18 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entwich Schwefelwasserstoff. Das ausgegossene Reaktionsgemisch wurde nach dem Erstarren fein gepulvert und zweimal mit je 60 ccm Benzol ausgekocht. Man erhielt so 2,4 g eines gelbbraunen Produktes vom Schmelzp. 255°. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol schmolz es bei 291°. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf andere Art dargestellten Thiazol war gleichfalls 291°.

2-Phenyl-4,5-[1,2-anthrachinon]-thiazol,



[1]) Zeitschr. f. Farbench. 2, 471 (1903).

Digitized by Google

Als Ausgangsmaterial diente das nach dem D.R.-P. Nr. 160169 der Farbenfabriken vorm Bayer & Co., Elberfeld, hergestellte 1-Amino-2-bromanthrachinon. In amylalkoholischer oder Nitrobenzollösung konnte keine Umsetzung erreicht werden. Die Verbindung wurde schließlich auf folgende Weise hergestellt:

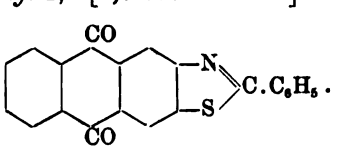
3 g 1-Amino-2-bromanthrachinon wurden mit 3 g Kaliumthiobenzoat und 9 g Naphthalin 3 Stunden auf 220—230° im Ölbad erwärmt. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° wurde das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Naphthalins mit Alkohol behandelt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Es wurden 2,8 g (= 88 Proz.) eines rotbraunen Pulvers erhalten vom Schmelzp. 215 bis 220°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, unter Zusatz von wenig Tierkohle, wurden 1,6 g (= 47 Proz.) Thiazol in Gestalt hellbrauner Nädelchen gewonnen. Es schmolz bei 260° korr.

0,1525 g gaben 0,4124 CO_2 und 0,0496 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{11}O_2NS$ (341)	Gef.
C	73,90	73,75
H	3,23	3,64

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Alkohol und Aceton. Mit gelbbrauner Farbe löst sie sich beim Erwärmen schwer in Eisessig und den aromatischen Kohlenwasserstoffen. In Pyridin, Nitrobenzol und Anilin ist sie mit rotbrauner Farbe leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun. Die alkalische Hydrosulfitküpe ist violett und die in gleichen Tönen angefärbte Pflanzenfaser wird beim Verhängen gelb, jedoch ist das Produkt farbschwach.

2-Phenyl-4,5-[2,3-anthrachinon]-thiazol,



Digitized by Google

Zur Darstellung dieser Verbindung dient 3-Brom-2-aminoanthrachinon. Auch hier erwies es sich am zweckmäßigsten, die Umsetzung bei der Temperatur des siedenden Naphthalins vorzunehmen.

2 g 2-Amino-3-bromanthrachinon wurden mit 2 g Kaliumthiobenzoat und 10 g Naphthalin 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 100° wurde das Reaktionsgemisch mit 40 ccm Benzol versetzt, aufgekocht, der Rückstand heiß abgesaugt und mit heißem Benzol, Alkohol und Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,95 g, das sind 46,3 Proz. der Theorie, Schmp. 310°.

Es wurde zweimal aus Nitrobenzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert, wobei 0,5 g schwach gelbliche, spießförmige Krystalle erhalten wurden, die bei 336—337° korr. schmolzen.

0,1504 g gaben 0,4067 CO_2 und 0,0458 H_2O.
0,1516 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{11}O_2NS$ (341)	Gef.
C	73,90	73,75
H	3,23	3,41
N	4,10	4,04

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig vollkommen unlöslich. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe lösen sie in der Wärme nur in geringer Menge mit gelber Farbe; ebenso Pyridin. In Nitrobenzol und Anilin löst sie sich schwierig in der Kälte, bedeutend besser beim Erwärmen. Konz. Schwefelsäure wird orange gefärbt. Das Produkt besitzt keinerlei Farbstoffcharakter.

Di-[phenylthiazol-2,1,2',1'-anthrachinonyl]-3,3'-disulfid
(Formel siehe Einleitung).

Das Dibromaminoanthrachinon reagiert auf verschiedene Weise mit dem thiolbenzoesauren Kalium. Der erste Teil der Umsetzung, die Bildung des Thiazols, verläuft selbst in amylalkoholischer Lösung sehr rasch. Aber gleichzeitig reagiert auch das Brom in 3-Stellung

Digitized by Google

unter Bildung des Disulfides. Da das so entstehende Bromthiazol nicht gereinigt werden konnte, so wurde auf die Gewinnung die Disulfides hingearbeitet und wie folgt verfahren: 5 g 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon wurden in 50 ccm Amylalkohol mit 7,5 g Kaliumthiobenzoat 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Ohne daß vorher vollständige Lösung eingetreten war, schied sich bald ein gelbgrünes Produkt ab. Dieses enthielt bei einer Reaktionsdauer von 2 Stunden noch etwa 9 Proz. Brom. Nach weiterem sechsstündigen Erhitzen konnte kein Halogen mehr nachgewiesen werden. Das Produkt wurde nach dem Absaugen mit heißem Xylol, Alkohol und Wasser gründlich gewaschen. Die Ausbeute betrug 5 g (100 Proz. der Theorie), es schmolz bei etwa 385° unscharf. Auch durch öfteres Umlösen aus Nitrobenzol oder Pyridin konnte es nicht in krystallinischer Form erhalten werden.

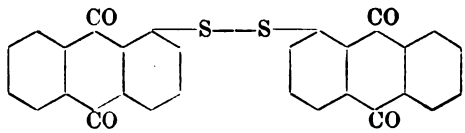
0,1593 g gaben 0,3951 CO_2 und 0,0407 H_2O.
0,1864 g „ 0,4634 CO_2 „ 0,0472 H_2O.
0,1542 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 21° und 763 mm Druck.
0,1873 g „ 0,2355 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{42}H_{20}O_4N_2S_4$ (744)	Gef.	
C	67,74	67,64	67,80
H	2,70	2,86	2,83
N	3,77	3,93	
S	17,20	17,27	

Das Thiazoldisulfid ist in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst in der Wärme fast unlöslich. Nitrobenzol, Anilin, Pyridin nehmen es schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, besonders gut beim Erhitzen auf. Die Farbe der Lösungen ist gelbgrün. Konz. Schwefelsäure löst mit olivgrüner Farbe. Wasser fällt daraus grüne Flocken des Thiazoldisulfids. Die alkalische Hydrosulfitküpe ist violett und färbt Pflanzenfaser in gleichen Tönen an. Beim Verhängen an der Luft geht diese Farbe in ein trübes Gelbgrün über.

Digitized by Google

Anthrachinon-1,1-disulfid,



Diese Verbindung wurde bei der Umsetzung von 1-Chloranthrachinon mit thiolbenzoesaurem Kalium erhalten. Die Umsetzung geht glatt schon in amylalkoholischer Lösung vor sich.

1 g 1-Chloranthrachinon und 1 g Kaliumthiobenzoat wurden in 20 ccm Amylalkohol unter Rückfluß zu lebhaftem Sieden erhitzt. Aus der schwach bräunlich gefärbten Lösung schied sich schon nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt als gelbes Pulver ab. Nach zweistündigem Kochen wurde heiß abfiltriert, mit Alkohol nachgespült und zur Entfernung des Kaliumchlorids mit heißem Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurde 0,8 g (= 80 Proz.) eines gelbgrünen amorphen Körpers erhalten, der bei 354° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhielt man ihn in kleinen, rautenförmigen, lebhaft glänzenden Krystallen von gelber Farbe und dem Schmelzp. 359°.

0,1619 g gaben 0,4166 CO_2 und 0,0460 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{14}O_4S_2$ (446)	Gef.
C	70,29	70,18
H	2,9	3,18

Das Disulfid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich, in der Wärme geht es nur sehr wenig mit gelbgrüner Farbe in Lösung. Etwas mehr löst es sich in Nitrobenzol und Pyridin. Das Produkt ist also mit der von Gattermann[1]) aus Anthrachinon-1-mercaptan hergestellten Substanz identisch.

[1]) Diese Annalen **393**, 137 (1912).

Digitized by Google

Abkömmlinge des Phenacylsulfids und deren Stereoisomerie;

von *Emil Fromm* und *Wilhelm Schömer*.

[Mitteiluug aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 13. Juli 1913.)

In einer früheren Mitteilung[1]) sind die isomeren Oxime und Phenylhydrazone des Phenacylsulfons beschrieben worden, in der vorliegenden wird die Konfiguration der Oxime bestimmt. Bei dieser Gelegenheit werden einige neue Abkömmlinge des Phenacylsulfids beschrieben und die Konstitution einiger früher beschriebenen aufgeklärt.

Dibenzalphenacylsulfid,

$C_6H_5CO.C(:CH.C_6H_5).S.C(:CH.C_6H_5).COC_6H_5$.

Der Wasserstoff von Methylengruppen, welche zwischen CO und S stehen, tritt nach Hinsberg[2]) mit Aldehydsauerstoff aus. Ebenso reaktionsfähig wie der Thiodiglykolsäureester, $C_2H_5O.CO.CH_2.S.CH_2.CO.OC_2H_5$, welchen Hinsberg zu Kondensationen benutzt hat, sollte das Phenacylsulfid, $C_6H_5.CO.CH_2.S.CH_2.CO.C_6H_5$, sein. Löst man 1 g Phenacylsulfid in Benzaldehyd und gibt eine Lösung von 5 g Ätznatron in 10 ccm 50prozentigem Alkohol hinzu, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einem Krystallkuchen, den man mit Wasser und Äther durchschüttelt. An der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten scheiden sich glänzende Krystallblättchen ab, welche aus Eisessig krystallisieren und den Schmelzpunkt 270° zeigen. Das Dibenzalphenacylsulfid entspricht

[1]) Diese Annalen **394**, 310 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 901 (1910); **45**, 2413 (1912); Journ. prakt. Chem. **84**, 169 (1911).

Digitized by Google

der obigen Formel, entsteht aber in so geringer Ausbeute, daß weitere Untersuchungen desselben bisher nicht möglich waren.

0,1618 g gaben 0,4784 CO_2 und 0,0803 H_2O.
0,1184 g „ 0,0639 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{22}SO_2$	Gef.
C	80,70	80,75
H	4,92	5,50
S	7,16	7,4

Halogenderivate des Phenacylsulfids.

Phenacylsulfiddibromid und Dibromphenacylsulfid.

Vereinigt man eiskalte Lösungen von Sulfid und Brom in Chloroform, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher zweifellos *Phenacylsulfiddibromid*, $C_6H_5.CO.CH_2.SBr_2.CH_2.CO.C_6H_5$, darstellt, aber nur sehr unbeständig ist und darum nicht isoliert wurde. Läßt man diesen Stoff mit Brom in Chloroform länger stehen, so scheidet sich aus dem verdunstenden Chloroform eine etwas schmierige Substanz ab, welche durch Äther-Alkohol in schön weiße Krystalle des *Dibromphenacylsulfids*, Schmelzpunkt 107° aus Alkohol, übergeführt wird.

0,152 g gaben 0,2488 CO_2 und 0,0452 H_2O.
0,1645 g „ 0,0907 $BaSO_4$ und 0,1452 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2Br_2$	Gef.
C	44,9	44,68
H	2,81	3,11
Br	37,3	36,9
S	7,48	7,58

Das Brom wird also zuerst am Schwefel addiert und tritt dann substituierend in den Phenacylrest ein.

Phenacylsulfiddijodid.

Das Jodadditionsprodukt ist wie gewöhnlich beständiger. Vereinigt man gleiche Gewichtsteile von Sulfid und Jod in eiskalter Chloroformlösung, so erhält man rote Nadeln des Dijodids, Schmelzp. 121°, $C_6H_5.CO.CH_2.SJ_2.CH_2.CO.C_6H_5$.

Digitized by Google

0,1335 g gaben 0,178 CO_2 und 0,0335 H_2O.
0,1297 g „ 0,0596 $BaSO_4$.
0,1494 g „ 0,1346 AgJ.

	Ber. für $C_{16}H_{14}SO_2J_2$	Gef.
C	36,67	36,40
H	2,67	2,79
J	48,49	48,70
S	6,11	6,32

Auch das Dijodid wird bei längerem Liegen an der Luft langsam entfärbt und verwandelt sich in eine weiße Verbindung, welche ein Substitutionsprodukt darstellen dürfte.

Mit Grignardreagens konnte das Phenacylsulfid nicht zur Reaktion gebracht werden.

Phenacylsulfoxyd.

Das bereits beschriebene[1]) Phenacylsulfoxyd ist eine recht unbeständige Substanz, welche weder das Kochen mit Alkohol noch auch die Behandlung mit Alkali in der Kälte verträgt. Kondensationen mit Aldehyden konnten deshalb nicht erzielt werden. Die Darstellung der Oxime und Hydrazone hat gleichfalls unter der Unbeständigkeit des Sulfoxyds zu leiden, da die Reaktionen nur in der Kälte ausgeführt werden können.

Phenacylsulfoxydmonophenylhydrazon.

Gleiche Äquivalente des Sulfoxyds und von Phenylhydrazin liefern sowohl in neutraler alkoholischer, wie in salzsaurer Lösung dasselbe Monophenylhydrazon, Schmelzp. 186° aus Eisessig. Die Ausbeute war gering, obwohl die Reaktion 3 Wochen dauerte.

0,0857 g gaben 0,2199 CO_2 und 0,0367 H_2O.
0,1292 g „ 0,078 $BaSO_4$.
0,1365 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 29° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2SO_2$	Gef.
C	70,20	70,00
H	5,32	4,79
N	7,45	7,36
S	8,52	8,30

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Aus alkalischer Lösung erhielt man auch nach langer Zeit kein Phenylhydrazon, da das verdünnte Alkali bei längerer Einwirkung das Sulfoxyd zerstört. Mit einem Überschuß von Phenylhydrazin wurde auch nach 4 Wochen kein Resultat erzielt, so daß das oben beschriebene Monohydrazon das einzige bisher erreichbare Hydrazon geblieben ist.

Phenacylsulfoxyddioxim.

Läßt man Phenacylsulfoxyd mit zwei Aquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart oder in Abwesenheit von zwei Äquivalenten Soda mehrere Wochen stehen, so erhält man stets dasselbe Dioxim, Schmelzpunkt 206°, in geringer Ausbeute.

0,1035 g gaben 0,2315 CO_2 und 0,0494 H_2O.
0,106 g „ 8,75 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.
0,0996 g „ 0,0755 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2SO_3$	Gef.
C	60,71	60,93
H	5,08	5,30
N	8,87	8,97
S	10,13	10,41

Es ist bisher nicht gelungen, ein anderes Dioxim oder ein Monoxim des Phenacylsulfoxyds zu erhalten.

Dimethylphenacylsulfon.

Das Dimethylderivat, welches aus Phenacylsulfon durch Methyljodid und Natriumäthylat entsteht[1]), konnte der symmetrischen Formel $C_6H_5CO.CH(CH_3).SO_2.CH(CH_3).COC_6H_5$ oder der unsymmetrischen Formel $C_6H_5CO.C(CH_3)_2.SO_2.CH_2.COC_6H_5$ entsprechen. Bei den Versuchen, weitere Methylgruppen in das Molekül unter Verwendung von starkem Alkali einzuführen, hat sich nun gezeigt, daß das Dimethylphenacylsulfon gegen Alkali unbeständig ist. Dies ist um so auffallender, als das nichtmethylierte Phenacylsulfon gegen Alkali besonders beständig ist und eine krystallisierte Kalium-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

verbindung liefert. Löst man Dimethylphenacylsulfon in kochender verdünnter Natronlauge auf, so kann man der erkalteten Lösung mit Äther eine in glänzenden Blättchen krystallisierende Substanz entziehen, welche bei 70° schmilzt und identisch mit dem von Lovén beschriebenen[1]) *Diäthylsulfon* ist.

0,1224 g gaben 0,1778 CO_2 und 0,0931 H_2O.
0,1318 g „ 0,2531 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_4H_{10}SO_2$	Gef.
C	39,34	39,60
H	8,20	8,44
S	26,23	26,40

Säuert man die mit Äther erschöpfte alkalische Lösung mit einer Mineralsäure an, so fällt *Benzoesäure*, Schmelzp. 121°, aus. Dieser Zerfall beweist, daß das Dimethylphenacylsulfon der symmetrischen Formel entspricht, da es hydrolytisch in Benzoesäure und Äthylsulfon zerfällt:

$$C_6H_5CO.CH(CH_3).SO_2.CH(CH_3).COC_6H_5 + 2NaOH = 2C_6H_5COONa + (C_2H_5)_2SO_2.$$

Weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin ist es gelungen das Dimethylphenacylsulfon zu kondensieren, obwohl die Versuche sowohl in saurer, wie auch in neutraler und alkalischer Lösung angestellt wurden. Angesichts des Umstandes, daß das nichtmethylierte Phenacylsulfon mit diesen Mitteln so leicht reagiert, war es besonders auffällig, daß das methylierte Produkt so gar keine Ketonreaktionen zeigen wollte. Dies konnte daher rühren, daß das methylierte Keton in einer besonders beständigen desmotropen Form als zweiwertiger Alkohol reagiert: $C_6H_5.COH:C(CH_3).SO_2.C(CH)_3:COH.C_6H_5$. Aber auch das ist augenscheinlich nicht der Fall; denn das Dimethylderivat setzt sich weder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, noch mit Benzoylchlorid und Natronlauge, noch endlich mit Natrium und Dinitrochlorbenzol in wasser-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2823 (1884).

Digitized by Google

freier Benzollösung um. So bleibt bisher nur die Vermutung übrig, daß die beiden Methylgruppen die benachbarten Carbonylgruppen sterisch an den Reaktionen mit Hydrazinen und Hydroxylamin behindern.

Dibromphenacylsulfon.

Gut pulverisiertes Phenacylsulfon wird mit Bromwasser eine Woche lang dem Tageslicht ausgesetzt, wobei von Zeit zu Zeit frisches Bromwasser zugegeben wird. Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 186°.[1])

0,2068 g gaben 0,3158 CO_2 und 0,0558 H_2O.
0,1362 g „ 0,1100 AgBr.
0,1976 g „ 0,1010 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4Br_2S$	Gef.
C	41,75	41,63
H	2,60	2,99
Br	34,78	34,28
S	6,95	7,00

Dibromphenacylsulfondioxim.

Entsteht beim Kochen des Dibromids mit je zwei Aquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat und Soda. Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 184°.[2])

0,1250 g gaben 0,1828 CO_2 und 0,0329 H_2O.
0,1064 g „ 6,0 ccm Stickgas bei 18° und 728 mm Druck.
0,2360 g „ 0,1200 $BaSO_4$.
0,1482 g „ 0,1140 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2S$	Gef.
C	39,18	39,81
H	2,85	2,92
N	5,71	6,20
S	6,53	6,97
Br	32,55	32,73

Dibromphenacylsulfonmonoxim.

Erhitzt man hingegen das Dibromid mit Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol eine Stunde unter Rückfluß,

[1]) Darstell. von Flaschen, Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1912.
[2]) Siehe ebenda.

Digitized by Google

so entsteht in sehr geringer Ausbeute ein Monoxim, weiße Nadeln, Schmelzp. 158°.

0,123 g gaben 3,25 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4NBr_2S$	Gef.
N	2,96	2,96

Weitere Versuche, isomere Oxime des Dibromphenacylsulfons zu erhalten, hatten keinen Erfolg, meist deshalb, weil bei der Einwirkung der hydroxylaminhaltigen Lösungen Brom aus dem Dibromid abgespalten wird, wobei zum Teil die Oxime des bromfreien Phenacylsulfons isoliert werden konnten.

Tetrabromdimethylsulfon.

Läßt man Phenacylsulfon mit Bromwasser anstatt 8 Tage 3 Monate stehen, so bildet sich statt des eben beschriebenen Dibromids ein Stoff vom Schmelzp. 151° und der Zusammensetzung $C_2H_2O_2Br_4S$.

0,259 g gaben 0,0586 CO_2 und 0,0162 H_2O.
0,125 g „ 0,2297 AgBr.
0,1892 g „ 0,1078 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_2H_2O_2Br_4S$	Gef.
C	5,86	6,16
H	0,48	0,69
Br	78,00	78,3
S	7,83	7,82

Der neue Stoff dürfte *Tetrabromdimethylsulfon* sein und ist nach der folgenden Gleichung entstanden:

$$(C_6H_5.CO.CHBr)_2SO_2 + 6\,Br + 2\,H_2O = (CHBr_2)_2SO_2 + 2\,C_6H_5.COOH + 2\,HBr.$$

Es ist recht auffällig, daß sowohl bei fortgesetzter Methylierung, als auch bei fortgesetzter Bromierung das Molekül des Phenacylsulfons aufgesprengt wird. Von den vier Methylenwasserstoffatomen des Phenacylsulfons lassen sich also nur zwei durch Methyl oder Brom ersetzen.

Phenacylsulfonoxime.

Die zwei früher beschriebenen *Monoxime des Phenacylsulfons* von den Schmelzpp. 144° und 173° liefern nach

Digitized by Google

den Angaben von Fromm und Flaschen mit Essigsäureanhydrid nur ein Monoacetylderivat eines Monoxims. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge liefern beide an Stelle eines Benzoates Phenacylsulfon zurück. Es wird also bei dem Versuch nach Baumann-Schotten der Hydroxylaminrest abgespalten. Dasselbe geschieht mit beiden Monoximen bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und der darauffolgenden Zerlegung durch Wasser. An Stelle einer Beckmannschen Umlagerung erzielte man also auch in diesen Fällen eine Abspaltung des Hydroxylaminrestes und eine Rückbildung von Phenacylsulfon.

Ganz ebenso verhält sich das Dioximanhydrid vom Schmelzp. 167°, welches als *amphi-Phenacylsulfondioximanhydrid* angesprochen werden muß, da es aus *beiden* Monoximen hergestellt werden kann. Auch dieser Stoff wird — wie bereits bekannt — durch Essigsäureanhydrid in das *Monoacetylderivat eines Monoxims* verwandelt, auch er verliert seine Hydroxylaminreste sowohl bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung, als auch bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in der Kälte und verwandelt sich in beiden Fällen in Phenacylsulfon.

Das Phenacylsulfondioxim vom Schmelzp. 204° ist, wie im folgenden gezeigt wird, als *syn-Phenacylsulfondioxim* anzusprechen. Dieser Stoff liefert, nach Fromm und Flaschen, mit Essigsäureanhydrid das *Mono*acetylderivat eines Dioxims. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man dagegen ein Dibenzoylderivat, welches als *syn-Dibenzoylphenacylsulfondioxim* angesprochen werden muß, aus Eisessig krystallisiert, bei 150° schmilzt, in Benzol löslich, in Alkohol unlöslich ist.

0,1452 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 18,5° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{24}O_6N_2S$	Gef.
N	5,19	5,05

Phosphorpentachlorid wirkt auf das syn-Dioxim in kurzer Zeit nicht ein, man erhält aus ätherischer Lösung

Digitized by Google

das unveränderte Dioxim zurück. Bei langdauernder Einwirkung geht allerdings eine Veränderung vor sich, von der weiter unten die Rede sein wird.

anti-Phenacylsulfondioxim.

Das dritte Phenacylsulfondioxim, welches in der früheren Arbeit beschrieben wurde, soll neben dem Monoxim vom Schmelzp. 173° entstehen und selbst bei 190° schmelzen. Diese Angaben bedürfen der Berichtigung. Behandelt man Phenacylsulfon mit einem kleinen Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Calciumcarbonat und unter fortwährendem Durchleiten von CO_2, so krystallisiert nach dem Erkalten nicht erst ein Monoxim, sondern sogleich das neue Dioxim aus, welches aber nicht bei 190°, sondern etwas höher bei 209° schmilzt.

0,156 g gaben 0,332 CO_2 und 0,0717 H_2O.
0,142 g „ 11,88 ccm Stickgas bei 26° u. 740 mm Druck.
0,1482 g „ 0,1054 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2SO_4$	Gef.
C	57,80	58,00
H	4,82	5,10
N	8,42	8,64
S	9,62	9,77

Der naheliegende Verdacht, daß dieses Dioxim vom Schmelzp. 209° identisch mit dem vom Schmelzp. 204° sei, bestätigte sich nicht; denn ein Mischschmelzpunkt beider ergab eine Depression von 4° und eine Reihe von Reaktionen verlief bei den beiden Dioximen verschieden. So bildet das Dioxim vom Schmelzp. 204° ein Monoacetylderivat, das vom Schmelzp. 209° ein Diacetylderivat mit Essigsäureanhydrid.

anti-Diacetylphenacylsulfondioxim.

Aus dem Dioxim vom Schmelzp. 209° und Essigsäureanhydrid bei halbstündigem Erhitzen, Schmelzp. 152°, aus Alkohol.

Digitized by Google

0,1526 g gaben 0,325 CO_2 und 0,0702 H_2O.
0,2145 g „ 12,85 ccm Stickgas bei 22,5° u. 742 mm Druck.
0,212 g „ 0,1219 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2SO_6$	Gef.
C	57,79	58,10
H	4,81	5,12
N	6,72	6,56
S	7,70	7,90

anti-Dibenzoylphenacylsulfondioxim.

Durch Schütteln des Dioxims vom Schmelzp. 209° mit Benzoylchlorid und Natronlauge, Schmelzp. 168° aus Alkohol.

0,1382 g gaben 6,25 ccm Stickgas bei 20° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{24}O_6N_2S$	Gef.
N	5,19	5,03

Das Dibenzoylderivat des isomeren Dioxims vom Schmelzp. 204° schmilzt bei 159°.

Konfigurationsbestimmung.

Während das Dioxim vom Schmelzp. 204° bei *kurzer* Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht verändert wird, wird das vom Schmelzp. 209° sofort umgelagert. In eine kochende Lösung von Phosphorpentachlorid in Äther trägt man das Dioxim vom Schmelzp. 209° ein, wobei es sich größtenteils auflöst. Die filtrierte Lösung wird mit Wasser gewaschen und dann verdunstet. Beim Aufnehmen mit Alkohol erhält man aus dem Rückstand Krystalle vom Schmelzp. 215°, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Chloroform, Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol, Äther und Nitrobenzol.

0,1324 g gaben 0,2802 CO_2 und 0,0608 H_2O.
0,0878 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 24° und 743 mm Druck.
0,0813 g „ 0,0584 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2SO_4$	Gef.
C	57,80	57,70
H	4,82	5,17
N	8,42	8,20
S	9,62	9,95

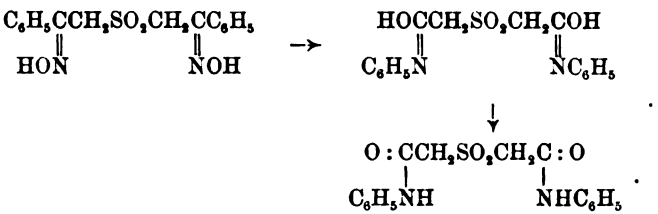
Digitized by Google

Der neue Stoff ist den Dioximen isomer und zufolge seiner Spaltung mit Alkali als *Sulfondiessigsäureanilid*, $SO_2(CH_2.CO.NHC_6H_5)_2$, anzusprechen. Destilliert man ihn nämlich mit ganz reiner schwefelsäurefreier Natronlauge, so zerfällt er nach der Gleichung:

$$SO_2(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 2CH_3.COOH + 2C_6H_5.NH_2$$

in *Schwefelsäure*, *Essigsäure*, welche als Silberacetat nachgewiesen und bestimmt wurde, und *Anilin*, welches in Gestalt von Benzanilid gewonnen und analytisch bestimmt wurde.

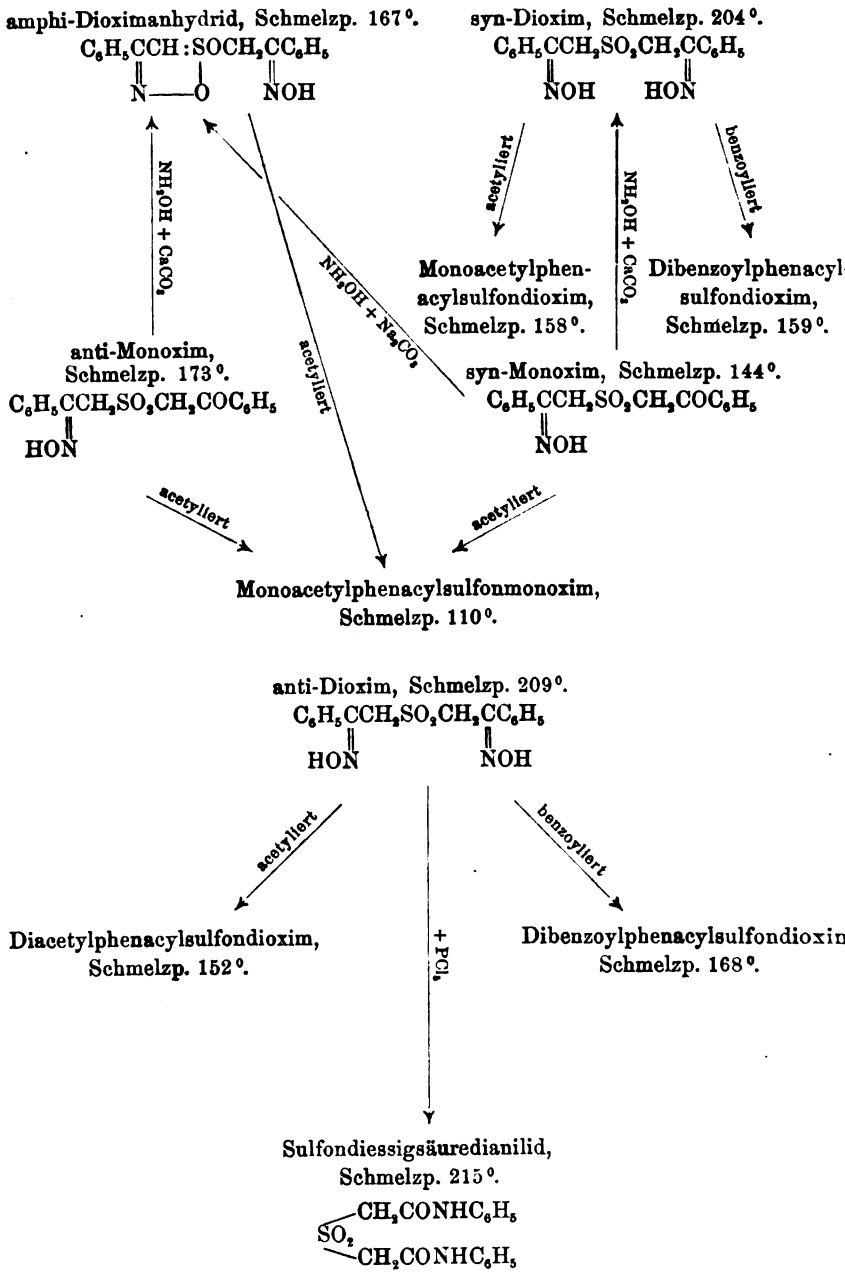
Sulfondiessigsäureanilid kann aber durch Beckmannsche Umlagerung nur aus dem Antidioxim entstehen.



Somit ist das Dioxim vom Schmelzp. 209° die Antiform. Da das Dioximanhydrid vom Schmelzp. 167° der Amphiform entsprechen muß, weil es aus beiden Monoximen entsteht, bleibt für das Dioxim vom Schmelzpunkt 204° nur die Synform übrig. Hieraus ergeben sich auch die Konfigurationen der beiden Monoxime. Das Syndioxim kann nur aus dem Synmonoxim entstehen, demnach ist das Monoxim vom Schmelzp. 144° das Synmonoxim, da es bei der Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Calciumcarbonat in das Syndioxim übergeht. Somit muß das Monoxim vom Schmelzp. 173° der Antiform entsprechen.

Die Beziehungen sämtlicher Stoffe zueinander werden noch einmal in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Digitized by Google



Digitized by Google

Trichlorphenacylsulfondioxim
oder *Trichlorsulfondiessigsäureanilid.*

Das Dioxim vom Schmelzp. 204° wird bei kurzer Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen. Verreibt man es aber mit Phosphorpentachlorid und wenig Äther, übergießt es dann mit mehr absolutem Äther und läßt mehrere Tage unter häufigem Umschütteln stehen, so geht es allmählich in Lösung. Man filtriert von überschüssigem Phosphorpentachlorid ab, wäscht mit Wasser und verdunstet den Äther. Der Rückstand liefert beim Behandeln mit Alkohol gelbe Krystalle, welche bei 174° schmelzen und chlorhaltig sind. Dieselbe Verbindung erhält man aus dem Dioxim vom Schmelzp. 209°.

I. 0,1694 g gaben 0,298 CO_2 und 0,0498 H_2O.
0,1774 g „ 11,75 ccm Stickgas bei 23,5° u. 747 mm Druck.
0,1432 g „ 0,1574 AgCl und 0,0874 $BaSO_4$.
II. 0,1839 g „ 0,3233 CO_2 und 0,0493 H_2O.
0,1562 g „ 0,169 AgCl und 0,0916 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_2Cl_2S$	Gef. I	Gef. II
C	47,60	47,91	48,00
H	3,23	3,27	2,98
N	6,95	7,11	—
Cl	26,4	27,2	26,80
S	7,95	8,40	8,03

Es sind also für zwei Hydroxylgruppen und ein Wasserstoffatom des Dioxims oder wahrscheinlicher seines Umlagerungsproduktes drei Chloratome eingetreten, welche übrigens recht fest gebunden sind, da es nicht gelingt eines derselben durch Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung zu entfernen. Die Konstitution dieser Verbindung soll durch spätere Versuche aufgeklärt werden.

Digitized by Google

Über die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs;

von *Emil Fromm.*

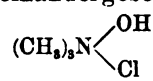
[Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 24. Juni 1913.)

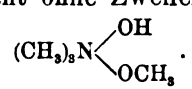
Unter obigem Titel hat jüngst Jakob Meisenheimer eine Reihe sehr interessanter Versuche veröffentlicht[1]), welche ihn zu dem Schlusse führen, daß die fünfte Valenz des Stickstoffs sich grundsätzlich von der vierten und somit von allen anderen Valenzen unterscheide.

Ein solcher Satz wäre geeignet, eine große Umwälzung in unseren Anschauungen vom Wesen der Valenz nicht nur des Stickstoffs, sondern aller Elemente hervorzurufen und muß daher eben wegen seiner weittragenden Bedeutung bündig bewiesen werden. Im folgenden soll gezeigt werden, daß Meisenheimers Beweis keineswegs bündig ist, daß vielmehr eine andere als die von ihm gegebene Erklärung möglich und vielleicht wahrscheinlich ist.

Das Additionsprodukt von Salzsäure an Trimethylaminoxyd, von welchem Meisenheimer bei dem einen seiner Versuche ausgeht, dürfte aus Gründen der Analogie, wie ich sie jüngst auseinandergesetzt habe,[2]) der Formel:



entsprechen. Wird dieses Salz unter den von Meisenheimer gewählten Bedingungen mit Natriummethylat umgesetzt, so entsteht ohne Zweifel die Verbindung:



[1]) Diese Annalen **397**, 273 (1913).

[2]) Diese Annalen **396**, 75 (1912).

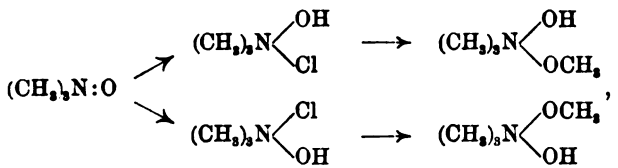
Digitized by Google

Dieser Stoff ist das Alkoholat der sehr schwachen Base $(CH_3)_3N(OH)_2$. Wie selbst die Alkoholate starker Basen (Kaliumalkoholat) ist natürlich auch dieses leicht hydrolysierbar und zerfällt mit Wasser:

$$(CH_3)_3N(OH).OCH_3 + H_2O = HOCH_3 + (CH_3)_3N(OH)_2$$

in Trimethylaminoxydhydrat und Methylalkohol.

Wenn die vierte und die fünfte Valenz des Stickstoffatoms grundsätzlich verschieden wären, so könnten bei der Addition von Salzsäure an die doppelte Bindung des Trimethylaminoxyds zwei verschiedene Additionsprodukte und aus denselben zwei verschiedene Alkoholate — vielleicht in sehr ungleichen Mengen — entstehen:



beide Alkoholate müßten aber, wenn sie gefunden würden, leicht hydrolytisch spaltbar sein.

Meisenheimer nimmt an, daß die Addition von Methyljodid an Trimethylaminoxyd an derselben Stelle vor sich gehe, wie die Anlagerung von Salzsäure:



Durch Umsetzung mit Silberoxyd erhält er aus dem Jodmethylat eine hydroxylhaltige Verbindung, welcher er die entsprechende Formel zuschreibt:



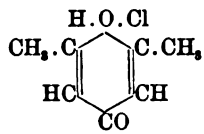
Käme der neuen isomeren Verbindung in der Tat diese Formel zu, so wäre sie gleichfalls ein Alkoholat des Trimethylaminoxyds und müßte hydrolytisch in Trimethylaminoxyd und Methylalkohol zerfallen. Das ist nun aber durchaus nicht der Fall; Meisenheimer beobachtet vielmehr, daß das neue Isomere in Trimethyl-

Digitized by Google

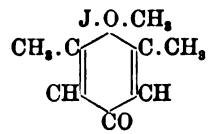
amin, Formaldehyd und Wasser zerfällt und das erscheint geradezu als ein Beweis gegen die obige Formel.

So natürlich auch auf den ersten Blick die oben erwähnte Annahme erscheint, daß die beiden Addenden (HCl und JCH_3) an dieselbe Stelle des Trimethylaminoxydmoleküls angelagert werden sollen, so liegt doch für dieselbe kein zwingender Grund vor. Es sind im Gegenteil Fälle bekannt, in welchen stark saure Addenden, wie Chlorwasserstoff, an anderer Stelle angelagert werden als neutrale, wie Methyljodid. Während das Dimethylpyron nach Collie und Tickle[1]) Salzsäure an den ätherartig gebundenen Sauerstoff anlagert (Formel I), addiert es Methylsulfat bzw. -jodid nicht, wie Kehrmann und Duttenhöfer ursprünglich annahmen[2]) an derselben (Formel II), sondern, wie A. v. Baeyer gezeigt hat[3]), an anderer Stelle (Formel III).

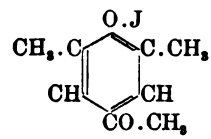
I.



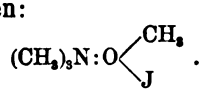
II.



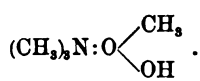
III.



Da nun ziemlich sicher feststeht, daß Säuren an die doppelte Bindung der Aminoxyde angelagert werden, so könnte das neutrale Methyljodid vom Sauerstoff allein aufgenommen werden:



Dem Produkt der Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat käme dann die folgende Formel zu:



Mit dieser Formel stehen aber die Eigenschaften des Stoffes durchaus im Einklang. Nach der neuen

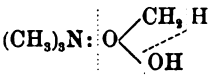
[1]) Proc. chem. Soc. **75**, 710 (1899).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1299 (1906).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

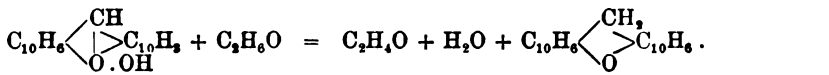
Digitized by Google

Formulierung ist der Stoff nicht mehr das Alkoholat einer Base und darum auch nicht mehr hydrolytisch spaltbar, sondern vielmehr eine Oxoniumbase. Der Zerfall in Trimethylamin, Formaldehyd und Wasser:



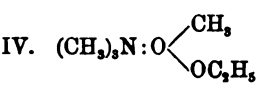
gleicht sehr dem Oxydationsreduktionszerfall, welcher bei anderen Oxoniumbasen beobachtet worden ist.

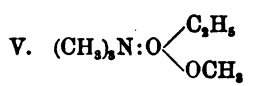
So gibt Fosse[1]) an, daß Dinaphthoxanthoniumhydroxyd imstande ist, Alkohol zu Aldehyd zu oxydieren:



Ähnliche Beobachtungen machten A. v. Baeyer und Piccard[2]), welche die Annahme aussprechen, daß die Oxoniumhydroxydgruppe nicht existenzfähig sei und daß überall da, wo diese Gruppe bei einer Reaktion entstehe, das Hydroxyl vom Oxoniumsauerstoff wegwandere.

Auch Meisenheimer zieht die Formel $(CH_3)_3N{:}O(Alk)J$ für die Jodalkylate des Trimethylaminoxyds in Betracht. Den Haupteinwand gegen diese Formeln leitet er aus Versuchen ab, bei welchen Jodalkylate mit Methyljodid und Äthyljodid hergestellt werden, deren Jod gegen Alkoxyle ausgetauscht wird. So werden drei Reihen von je zwei Isomeren hergestellt, welche zwei verschiedene Alkyle in ihrem Molekül enthalten. Leitet man nun zwei solcher Isomeren von der von Meisenheimer verworfenen Oxoniumformel ab, so erhält man die Formeln IV und V.





Verbindung IV ist mit Methyljodid und Natriumäthylat, Verbindung V mit Äthyljodid und Natriummethylat dargestellt. Meisenheimer findet nun, daß

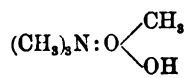
[1]) Compt. rend. 135, 530 (1902).

[2]) Diese Annalen 384, 212 (1911).

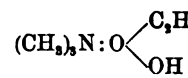
Digitized by Google

stets das zuerst in Gestalt von Halogenalkyl eingeführte Alkyl als Aldehyd abgespalten wird, während das an zweiter Stelle als Alkoholat eingeführte Alkoxyl als Alkohol wieder austritt. In den obigen besonderen Fällen liefert Verbindung IV bei der Spaltung Formaldehyd und Äthylalkohol, Verbindung V Acetaldehyd und Methylalkohol. Dies erscheint Meisenheimer als ein Einwand gegen die obigen Formeln IV und V; denn man sollte nach seiner Meinung die Abspaltung von Acetaldehyd aus IV und von Formaldehyd aus V erwarten.

Eine nähere Betrachtung zeigt indessen, daß IV und V die Alkoholate der sehr schwachen Oxoniumbasen



und



und als solche sehr leicht hydrolytisch spaltbar sind. Es ist also gar nicht auffällig, wenn aus IV hydrolytisch Äthylalkohol und aus V Methylalkohol abgespalten wird. Daß die freien Oxoniumbasen das in ihnen noch an Sauerstoff gekettete Alkyl in Gestalt des entsprechenden Aldehydes abspalten, ist schon oben auseinandergesetzt worden.

Demnach kann die von Meisenheimer beschriebene Isomerie jedenfalls auch als eine Metamerie der Stoffe $(CH_3)_3N{:}O(OH).CH_3$ und $(CH_3)_3N(OH).OCH_3$ aufgefaßt werden, und es ist einstweilen noch nicht nötig eine Verschiedenheit der vierten und fünften Valenz des Stickstoffatoms anzunehmen. Im hiesigen Laboratorium werden zurzeit einige Versuche mit schwefelhaltigen Verbindungen angestellt, welche vielleicht eine Entscheidung der Frage herbeiführen können.

Digitized by Google

Über die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs (Erwiderung an E. Fromm);

von *Jakob Meisenheimer.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingelaufen am 17. Juli 1913.)

Herr Professor E. Fromm hatte die große Liebenswürdigkeit, mir das Manuskript der voranstehenden Abhandlung zu übersenden, so daß ich sofort darauf antworten kann.

Ich wende mich zunächst gegen *den* Satz von Fromm, der die Grundlage meiner ganzen Betrachtungsweise angreift. Fromm sagt: „Wenn die vierte und die fünfte Valenz des Stickstoffatoms grundsätzlich verschieden wären, so könnten bei der Addition von Salzsäure an die doppelte Bindung des Trimethylaminoxyds zwei verschiedene Additionsprodukte und aus denselben zwei verschiedene Alkoholate — vielleicht in sehr ungleichen Mengen — entstehen; beide Alkoholate müßten aber, wenn sie gefunden würden, leicht hydrolytisch spaltbar sein.“ Das ist nicht richtig. Wenn die fünf Valenzen des Stickstoffs *so verschieden sind, wie es nach dem gesamten Verhalten der Ammoniumsalze allein in Betracht kommt* und wie auch ich es annehme, so sind vier Valenzen negativ und eine positiv geladen. Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Stickstoffsauerstoffdoppelbindung eines Aminoxyds unter Aufrichtung des Sauerstoffatoms kann das elektronegative Chlor nur an die positive (*„fünfte“*) Valenz des Stickstoffs herantreten, niemals an eine negative. Die Bildung isomerer Salze erscheint also bei Ungleichheit der fünf Stickstoffvalenzen ausgeschlossen, wohl aber sollte man in gewissen Fällen, z. B. beim *Methyläthylanilinoxyd* das Auftreten von Isomeren, und zwar Stereoisomeren, erwarten,

Digitized by Google

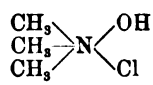
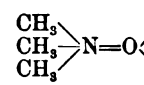
wenn die Valenzen des Stickstoffs alle *gleichartig* sind. Daß bisher eine solche Isomerie nie beobachtet worden ist, kann direkt als ein Grund gegen die Gleichartigkeit der fünf Stickstoffvalenzen geltend gemacht werden.[1])

Auch der letzte Teil des oben zitierten Satzes ist unrichtig. Die zwei bei Ungleichheit der fünf Stickstoffvalenzen theoretisch ableitbaren Alkoxylverbindungen

$N(CH_3)_3(OCH_3)(OH)$ und $N(CH_3)_3(OH)(OCH_3)$

können unmöglich beide hydrolytisch spaltbar sein, sondern nur die eine, nämlich diejenige, welche die Methoxylgruppe an die positive „fünfte" Valenz gebunden enthält; diese muß ebenso leicht Hydrolyse erleiden wie das *Tetramethylammoniummethylat*. Ganz anders die zweite; denn in ihr ist die Methoxylgruppe an eine der vier gleichartigen (negativen) Valenzen des Stickstoffs gebunden, also so wie im *Methoxylamin*, $NH_2(OCH_3)$; sie muß auch dementsprechend reagieren und darf so wenig wie dieses mit Wasser Methylalkohol abspalten.

Fromm stimmt mit mir darin überein, daß das *Trimethylaminoxydchlorhydrat* und mithin alle *Hydroxylaminsalze* sich vom wahren *Hydroxylammoniumhydroxyd* mit fünfwertigem Stickstoff ableiten (I); dagegen teilt er den *Alkoxylammoniumsalzen* die auch schon von mir

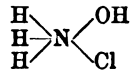
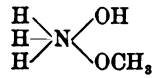
I.  II.  ,

ausführlich diskutierte *Oxoniumformel* (II) zu. Fromm glaubt, daß diese Auffassung imstande sei, die von mir beobachteten Tatsachen ohne Annahme ungleichartiger Valenzen beim Stickstoff zu erklären; in Wirklichkeit ist bereits die Herleitung der *Hydroxylaminsalze* vom Ammoniumtypus mit der Gleichartigkeit der fünf Stickstoffvalenzen kaum in Einklang zu bringen, wie folgende Überlegung zeigt: Wenn dem salzsauren Salz des einfachen Hydroxylamins die Formel III zukommt, so muß

[1]) Näheres darüber siehe Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3971 (1908).

Digitized by Google

es sich mit Natriummethylat zu einem (sehr rasch zerfallenden) Methylat IV

III.  IV. 

umsetzen. Der Zerfall dieser Verbindung müßte — bei Voraussetzung der Gleichartigkeit sämtlicher fünf Stickstoffvalenzen — in zweierlei Sinne verlaufen:

$$NH_2(OH)(OCH_3) \begin{cases} \nearrow NH_2(OH) + CH_3OH \\ \searrow NH_2(OCH_3) + HOH \end{cases}$$

und neben *Hydroxylamin* auch *Methoxylamin* liefern. Das ist aber bekanntlich nicht der Fall, sondern es wird unter ausschließlicher Bildung von *Hydroxylamin* nur *Methylalkohol* abgespalten. Der einfachste Schluß[1]) aus dieser Tatsache ist, daß die Methoxylgruppe in anderer Weise an den Stickstoff gebunden ist als die Hydroxylgruppe, d. h. daß *die fünf Valenzen des Stickstoffs ungleichartig sind.*

Zugunsten der Zulässigkeit seiner Annahme, daß sich Chlorwasserstoff anders als Methyljodid an Trimethylaminoxyd anlagert, führt Fromm das Verhalten des *Dimethylpyrons* an. Das Beispiel ist wohl kaum im Sinne Fromms zu verwenden. Denn beim Dimethylpyron ist nur bewiesen, daß bei der Anlagerung von Methyljodid das Methyl an den Ketonsauerstoff tritt; die Konstitution des salzsauren Salzes ist ungewiß, uud A. v. Baeyer[2]) hält gerade im Gegensatz zu Fromm analoge Konstitutionsformeln für Chlorhydrat und Jodmethylat für sehr wohl möglich.

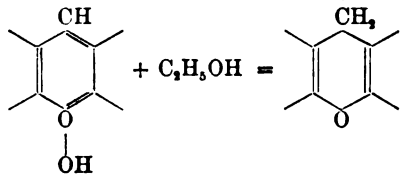
Fromm hält im Gegensatze zu mir für die *Halogenalkylate der Aminoxyde* die *Oxoniumformel* für wahrscheinlicher als die *Ammoniumformel* und sucht sie durch eine

[1]) Die geringe Wahrscheinlichkeit, daß eine der Spaltung vorausgehende Hydrolyse den Vorgang merklich beeinflußt, ist unten erörtert.

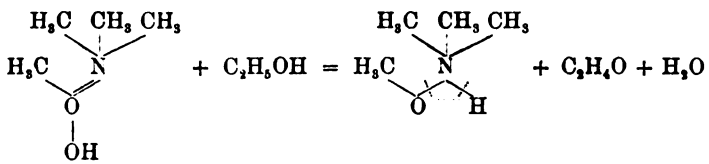
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2339 (1910). Vgl. auch M. Gomberg und L. H. Cone, diese Annalen **276**, 217 (1910).

Digitized by Google

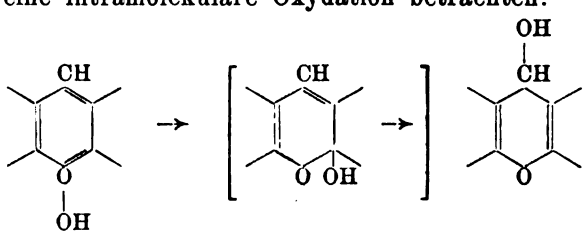
Analogiereaktion zu stützen. Er stellt die von mir beobachtete Spaltung der Base $N(CH_3)_3(OCH_3)(OH)$ in Trimethylamin, Formaldehyd und Wasser in Parallele mit dem Oxydations-Reduktionszerfall, wie er von R. Fosse[1]) bei einer Oxoniumbase, dem *Dinaphthoxanthoniumhydroxyd*, angenommen wird. Dieses oxydiert in essigsauer Lösung zugesetzten Alkohol zu Acetaldehyd, und Fosse formuliert:



Verliefe in unserem Falle die Reaktion entsprechend, so wäre zu erwarten:



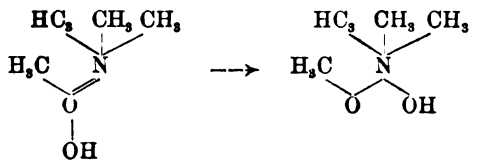
also Trimethylamin, *Methylalkohol*, *Acetaldehyd* und Wasser. Tatsächlich aber entsteht in äthylalkoholischer Lösung *keine Spur Acetaldehyd*, sondern nur *Formaldehyd*; die Reaktion vollzieht sich ausschließlich *intramolekular*. Nähme die Umsetzung bei dem Xanthoniumhydroxyd denselben Lauf, so müßten ganz andere Produkte entstehen. Nun kann man wohl die bei Oxoniumbasen so leicht erfolgende, auch von Fromm angeführte Wegwanderung der Hydroxylgruppe vom Oxoniumsauerstoff als eine intramolekulare Oxydation betrachten:



[1]) Compt. rend. **135**, 530 (1902).

Digitized by Google

Auf unsere Basen übertragen, würde das bedeuten:



d. h., die *Oxoniumbase* sollte sich durch die für solche Basen charakteristische Hydroxylwanderung in die *Ammoniumbase* umlagern, die ich von vornherein als vorliegend erachte. — Ich glaube kaum, daß sich hiernach eine Parallele zwischen den Reaktionen der Oxoniumbasen und der Alkoxylammoniumverbindungen aufrecht erhalten läßt.

Der letzte Einwand Fromms ist der, daß die von K. Bratring und mir dargestellten Reihen isomerer Alkoxylalkoholate, wie

$N(CH_3)_3(OCH_3)(OC_2H_5)$ und $N(CH_3)_3(OC_2H_5)(OCH_3)$,

für die Entscheidung zwischen Oxonium- und Ammoniumformel überhaupt nicht heranzuziehen seien, weil diese Alkoholate stets zuerst der *Hydrolyse* anheimfielen. Da wir, wie ausdrücklich angegeben, den verwendeten Alkohol stets über Calcium destilliert, also Wasser so sorgfältig wie nur möglich ausgeschlossen haben, kann dieser Einwand wohl nur bedeuten, daß die minimalen Spuren von Wasser, die trotzdem vorhanden sind, *katalytisch* eine *vollkommene* Zersetzung in folgendem Sinne bewirken:

$$N(CH_3)_3(OCH_3)(OC_2H_5) + H_2O \rightarrow N(CH_3)_3(OCH_3)(OH) + C_2H_5OH$$
$$\rightarrow N(CH_3)_3 + CH_2O + H_2O + C_2H_5OH.$$

Das ist aber im höchsten Grade unwahrscheinlich. Der Versuchsanordnung nach ist es unmöglich, daß von vornherein irgend erhebliche Mengen Hydroxyd neben Alkoholat vorhanden sind, selbst wenn man annimmt, daß alles Wasser quantitativ in Reaktion tritt. Letzteres scheint aber ganz ausgeschlossen, wenn man berücksichtigt, daß nach C. A. Lobry de Bruyn u. A. Steger[1])

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 41, 311 (1899).

Digitized by Google

selbst ein Gemisch von gleichen Mengen Wasser und Alkohol noch etwa 20 Tle. Natriumäthylat auf 1 Tl. Natriumhydroxyd enthält. Es ist also ganz sicher, daß beim Vermischen der Lösung von $N(CH_3)_3(OCH_3)Cl$ und Natriumäthylatlösung nicht mehr als Spuren von Hydroxyd neben sehr viel Äthylat sich bilden. Wenn nun (nach Fromm) *ausschließlich* die Zerfallsprodukte des immer nur in minimaler Konzentration vorhandenen Hydroxyds entstehen, so müßte man annehmen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des letzteren *unendlich viel größer* ist als die des Alkoholats, — während der Versuch gerade das Gegenteil ergibt.[1])

Zum Schluß will ich, um Mißverständnisse auszuschließen, meinen Standpunkt in kurzen Worten präzisieren: Ich glaube nicht, daß die verschiedene Formulierung der *Hydroxyl-* und *Alkoxylaminsalze* nach Fromm als *Ammonium-* und *Oxoniumverbindungen* vor einer einheitlichen Konstitutionsauffassung Vorteile bietet. — *Völlig ausgeschlossen* sind nach den bisher gefundenen Tatsachen für die *Halogenalkylate der Aminoxyde* die *Ammoniumformeln mit fünf gleichartigen Stickstoffvalenzen, wenig wahrscheinlich die Oxoniumformeln.* Ungezwungen mit dem ganzen Verhalten aller in Betracht kommenden Substanzen in Einklang stehen nur die *Ammoniumformeln unter der Voraussetzung, daß die „fünfte" Valenz einen von den vier übrigen Valenzen des Stickstoffs abweichenden Charakter besitzt.* Doch sind weitere Versuche erwünscht und auch von mir auf dem vorgezeichneten Wege — Untersuchung von *Alkoxylphosphonium-* und *-sulfoniumsalzen* — in Aussicht genommen.

[1]) Diese Annalen **397**, 297 (1913).

Digitized by Google

Nachwort;

von *Emil Fromm.*

(Eingelaufen am 19. Juli 1913.)

Mit Meisenheimer habe ich immer darin übereingestimmt, daß in den *Ammoniumverbindungen* die *fünfte* (positive) Wertigkeit *von den vier* anderen (negativen) *verschieden ist.* Da die Stickstoffwertigkeiten aber nicht von Anfang an verschieden sind, sondern es erst durch die Substitution werden, so dürfen die Ergebnisse der Beobachtungen an Ammoniumverbindungen nicht ohne weiteres auf die Aminoxyde übertragen werden. Abweichend von Meisenheimer nehme ich an, daß in den *Aminoxyden* die letzten *zwei* (positiven) *von den* ersten *drei* (negativen) Wertigkeiten *verschieden sind.* Die Gründe für diese Annahme glaube ich bereits in meiner Abhandlung über die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und deren Stellung unter den Metalloidbasen[1]) beigebracht zu haben.

Die Tatsache, daß Meisenheimer statt der erwarteten vier nur zwei isomere Chlorhydrate des Methyläthylanilinoxyds aufgefunden hat, dürfte auf denselben Grund zurückzuführen sein wie die Beobachtung, daß bisher stets statt der erwarteten zwei Chlorhydrate der Amine Nabc nur eines herzustellen war.

[1]) Diese Annalen **396**, 75 (1912).

Digitized by Google

Über die Carminsäure

(Berichtigung);

von *Otto Dimroth.*

(Eingelaufen am 6. August 1913.)

In meiner Abhandlung über *Carminsäure*[1]), in welcher gezeigt wurde, daß dieser Farbstoff ein Abkömmling des Anthrachinons ist, wies ich darauf hin, daß auch die Färbeeigenschaften derselben nicht gegen diesen Befund sprechen. Dabei machte ich die Bemerkung: „Über Verwendung von Cochenille auf gebeizter Baumwolle ist, soviel wir sehen können, nichts bekannt." Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geheimrat Liebermann verdanke ich den Hinweis, daß Cochenille in früheren Zeiten auch für die Baumwollfärberei verwendet wurde. In älteren Lehrbüchern, welche mir damals nicht zur Verfügung standen: Schützenberger, Die Farbstoffe, Berlin 1870, und Persoz, Traité théorique et pratique de l'impression des tissus III, Paris 1846, wird dies ausdrücklich erwähnt; insbesondere in dem letzten Werke finden sich genaue Färbevorschriften und Färbemuster und es wird die Ähnlichkeit in der Anwendungsweise von Cochenille und Krapp besonders betont.

[1]) Diese Annalen **399**, 11 (1913).

(Geschlossen den 22. August 1913.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google